ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG UND J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN 'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

NEUNUNDSECHZIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON SVANTE ARRHENIUS
UND 104 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1909

Svante August Arrhenius.

Am 19. Februar 1859 wurde Svante August Arrhenius auf Schloss Wyk in der Nähe von Upsala geboren. Sein Vater war daselbst Gutsverwalter von Wyk und des daneben belegenen Universitätsbesitzes tätig. Er stammte aus einer alten landwirtschaftlichen Familie, die in Småland, Südschweden, ansässig gewesen war; ebendaher war seine Mutter Carolina, geb. Thumberg gebürtig. Aus dem Namen des Familienhofes Årena, welcher ein Flussufer bedeutet, ist der Familienname durch die seinerzeit gebräuchliche Latinisierung entstanden.

Bald nach der Geburt seines Sohnes siedelte Vater Arrhenius nach Upsala über, wo ihm die gesammte Verwaltung des Grundbesitzes der Universität übertragen worden war, so dass der Sohn die Schulen der alten Universitätsstadt besuchen konnte. Er erwies sich hier als sehr früh entwickelt, so dass er als der jüngste und einer der besten seines Jahrganges sie 1876 verlassen konnte; insbesondere hatte er sich in Mathemathik, Physik und Biologie ausgezeichnet. Die gleichen schnellen Fortschritte machte er auf der Universität Upsala, die er im Herbst 1876 bezogen hatte, so dass er bereits nach drei Semestern (1878) sein Kandidatenexamen ablegen konnte. Er studierte zunächst unter Cleve Chemie, beschäftigte sich aber gleichzeitig eifrig mit Mathematik und wendete sich von 1881 ab der Physik als Hauptfach zu. Da das physikalische Institut in Upsala damals „zu eng" für ihn war, ging er nach dem nahen Stockholm, wo ihn Edlund freundlich aufnahm und erheblich förderte, und erwarb in scheller Folge die Grade eines Licentiaten und Doktors der Physik. Hierfür dienten die bei Edlund ausgeführten Untersuchungen über das Abklingen der galvanischen Polarisation und (als Doktordissertation) die „Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte", dieselbe Schrift,

deren 25jährigem Jubiläum dieser Band gewidmet ist, und welche den ersten Teil des CLX. Bändchens der „Klassiker der exakten Wissenschaften" bildet. Er war damals 25 Jahre alt. Der zweite Teil, die „Chemische Theorie der Elektrolyte" enthaltend, erschien im gleichen Jahre.

Ich habe bereits an einem andern Orte geschildert, welchen grossen Eindruck diese Schrift des bislang völlig unbekannt gewesenen jungen Forschers auf mich machte, als ich sie im Frühsommer 1884 erhielt. Neben einigen anfechtbaren Auffassungen enthielt sie so viele und so tiefgehende neue Gedanken, dass ich mich von ihrer fundamentalen Wichtigkeit bald überzeugen konnte. Insbesondere die Ansicht, dass die früher von mir bestimmten spezifischen Affinitätskoeffizienten der Säuren und Basen in erster Annäherung der elektrischen Leitfähigkeit proportional sein müssten, konnte einer sehr viel eingehenderen Prüfung unterzogen werden, als der Verfasser jener Schrift auf Grund des vorliegenden äusserst spärlichen Materials imstande gewesen war. So geschwind wie möglich wurde mit den damals noch sehr dürftigen Hilfsmitteln des Rigaschen Laboratoriums ein Apparat zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit nach Kohlrausch zusammengebaut. Da eine Bestellung aus Deutschland eine Verzögerung um vier bis sechs Wochen bedeutet hätte, borgte ich mir von dem Rigaschen Telegraphenamt einen Siemensschen Widerstandskasten, den ich, soweit erforderlich, kopierte und baute mir das erste Exemplar jener einfachen Ausführungsform des Leitfähigkeitsapparates, die seitdem in unzähligen Wiederholungen mit (langsam ansteigenden Verbesserungen bezüglich der Bequemlichkeit des Gebrauches) für ähnliche Zwecke benutzt worden ist. Schon nach wenigen Tagen (die Ferien waren inzwischen glücklicherweise eingetreten) konnte ich eine ausgiebige Bestätigung des Gesetzes von Arrhenius erhalten und beeilte mich, dies wichtige Ergebnis in einer kurzen Notiz der Öffentlichkeit durch das Journal für praktische Chemie mitzuteilen, in welcher ich auf die grosse Wichtigkeit jener Arbeit hinwies. Ein

gleichzeitiger Briefwechsel bahnte die wechselseitige Beziehung an, und im Herbst desselben Jahres konnte ich durch eine Reise nach Stockholm und Upsala das persönliche Verhältnis zu Svante Arrhenius beginnen, das sich in ungetrübter Herzlichkeit bis auf den heutigen Tag erhalten hat, und das ich als einen der wertvollsten Bestandteile meines Lebens bezeichnen muss.

Für Arrhenius' äusseres Schicksal war jene Reise nicht ganz ohne Bedeutung. Er hatte seine Habilitation an der Universität Upsala betrieben, war dabei aber auf Schwierigkeiten gestossen, da man die von ihm vertretenen wissenschaftlichen Ansichten als sehr heterodox ansah, und die Universität sich zu kompromittieren fürchtete, wenn man einem solchen wilden Manne offizielle Unterkunft gewährte. Da mein Name bereits bekannt geworden war, durch eine Anzahl von Arbeiten auf jenem Gebiete, das damals so einsam lag, dass jeder einzelne bemerkt wurde, der sich dahin begab und dort arbeitete, und ich meine Meinung über die fragliche Leistung bereits öffentlich in unzweideutigster Weise festgelegt hatte, so entstand dadurch für jene Vorsichtigen nicht nur eine Entlastung der eigenen Verantwortlichkeit, sondern vielleicht sogar etwas, wie die entgegengesetzte Besorgnis, einen Tadel über die Hemmung eines jugendlichen Genies zu provozieren. Jedenfalls wurde nun der Habilitation kein Hindernis mehr in den Weg gelegt; sehr viel später aber schrieb mir Arrhenius: „Ohne Deinen damaligen Besuch wäre es nicht gegangen". Wie fremdartig die neuen Gedanken des jungen Physikers auf die führenden Chemiker jener Zeit wirkten, erwies sich noch vielfach in den nächsten Jahren, zumal nachdem noch die Dissoziationstheorie dazugekommen war, von der damals erst die Keime bestanden. Mir ist noch die Szene im chemischen Laboratorium zu Upsala vor Augen, wo der Chef, selbst ein hochbedeutender Chemiker, mich entsetzt fragte, indem er auf ein Becherglas mit einer wässerigen Lösung hinzeigte: „Und Sie glauben auch, dass dort die Natriumatome nur so herumschwimmen?" Und als ich bejahte,

fiel ein schneller Blick auf mich, der einen aufrichtigen Zweifel an meiner chemischen Vernünftigkeit zum unbewussten Ausdruck brachte. Das hinderte indessen den verehrten älteren Kollegen nicht, uns beide mit echt schwedischer Gastfreundschaft zu empfangen und später das Seine zu tun, um die vorhandenen Schwierigkeiten der Habilitation beseitigen zu helfen.

In langen Gesprächen schmiedeten wir damals wissenschaftliche Pläne, um das neue Feld so schnell und erfolgreich wie möglich zu beackern. Da mir seitens des Verwaltungsrates des Rigaschen Polytechnikums, an welchem ich damals lehrte, in dankenswertester Weise ausreichende Mittel für experimentelle Arbeiten zu Gebote gestellt worden waren, so einigten wir uns bald, dass Arrhenius seine Forschungen in Riga fortsetzen sollte. Wir trafen uns einige Wochen später in Deutschland auf der Naturforscherversammlung in Magdeburg und beabsichtigten, gemeinsam nach Riga zu reisen. Da wurde Arrhenius durch die Nachricht von der schweren Erkrankung seines Vaters plötzlich heimgerufen. Die Sorge erwies sich nur als zu begründet, denn der Tod trat im Frühling 1885 ein. Nachdem fast ein Jahr durch die hieraus entstandenen Familiensorgen verbraucht worden war, konnte Arrhenius endlich den Plan, nach Riga zu kommen, ausführen, wo ich inzwischen ihm in neuerbauten Räumen ein bequemes und zweckmässiges Arbeiten zusichern konnte. Im Beginn des Jahres 1886 traf er ein, nachdem er durch die Vermittlung seines treuen Lehrers Edlund ein ausgiebiges Reisestipendium seitens der Schwedischen Akademie erhalten hatte, und es begannen Zeiten gemeinsamer Arbeit, deren Reiz und Gehalt nur in der Jugend erlebt werden kann.

Wir unternahmen nicht zusammen dieselbe Arbeit, sondern jeder von uns verfolgte seinen Weg, der dem des andern allerdings nahe genug lag. Wir teilten das genügend grosse Zimmer meines Privatlaboratoriums und konnten dort ausreichend sowohl experimentieren wie diskutieren. Neutralsalzwirkungen, innere Reibung, elektrische Leitfähigkeit usw. waren im Gange.

Auch verkehrte Arrhenius viel in meinem Hause und dem meiner Angehörigen und schon damals kam seine ungewöhnliche Fähigkeit, sich überall durch sein sonniges Wesen Freunde zu gewinnen, glänzend zur Geltung. Winter, Frühling und Sommer wurden bis zur Erschöpfung durchgearbeitet. Dann trennten wir uns vorläufig; er setzte seine Reise nach Süddeutschland fort und ich ging nach Rügen, um mich zu erholen.

Die wissenschaftlichen Wanderjahre führten Arrhenius nach Würzburg zu Kohlrausch, nach Graz zu Boltzmann, nach Amsterdam zu van 't Hoffund dann wieder zu mir zurück, der ich inzwischen (Herbst 1887) nach Leipzig übergesiedelt war. Während dieser Zeit (Anfang 1887) entstand der Gedanke der elektrolytischen Dissoziation, welcher die in der Doktordissertation begonnene Ideenreihe zum erfolgreichen Abschluss brachte und von Arrhenius' vielen Leistungen wohl als die bedeutendste und folgenreichste angesehen werden muss. Zuerst wurde sie der Öffentlichkeit in einem Briefe an Oliver Lodge, den Vorsitzenden des damals von der British Association ernannten Electrolysis Committee, den dieser abdrucken liess, bekannt; gegen Ende desselben Jahres erfolgte die Veröffentlichung der ausführlichen Arbeit in der inzwischen gegründeten Zeitschrift für physikalische Chemie, deren ersten Band sie ziert[1].

Die Veröffentlichung der Theorie der elektrolytischen Disso-

---

[1]) Es ist hier vielleicht der Ort, einen Irrtum richtigzustellen, der sich gelegentlich in die geschichtliche Darstellung dieser Verhältnisse eingeschlichen hat. Auf Grund der in meiner Magisterdissertation zehn Jahre früher aufgestellten These: „Das Wasser zersetzt alle Salze“, haben wohlwollende Beurteiler mich als Vorgänger in der Entdeckung der elektrolytischen Dissoziationstheorie bezeichnen wollen. Ich darf diesen Ruhm leider nicht in Anspruch nehmen, denn wenn mir aus den damals von mir studierten Eigenschaften der Salzlösungen auch die allgemeine Notwendigkeit jenes Satzes klar geworden war, so war ich doch ausser Stande gewesen, das Postulat zu einer Theorie zu gestalten, wie dies Arrhenius getan hat. Auch war während unsrer gemeinsamen Arbeit in Riga von der elektrolytischen Dissoziation noch nicht die Rede gewesen; dieser Gedanke ist Arrhenius, wenn ich nicht irre, erst während seines Aufenthaltes in Würzburg gekommen. Dies ergibt sich auch aus den Daten: 1886 im Spätsommer verliess er Riga, während die erste Mitteilung der Theorie im Frühling 1887 erfolgte.

ziation erfolgte um eine günstige Zeit. Die Aufmerksamkeit war von mehreren Seiten, insbesondere auch durch das Messverfahren von Kohlrausch auf die Erscheinungen der elektrolytischen Leitung gelenkt worden; anderseits begann van 't Hoffs Theorie des osmotischen Druckes die allgemeine Aufmerksamkeit zu erwecken, die kurz vorher publiziert worden war. In jener Theorie war damals der irrationale Koeffizient i in der Gleichung $pv = iRT$ noch stehen geblieben, dessen Deutung Schwierigkeiten gemacht hatte. Es war während seiner Arbeiten bei van 't Hoff in Amsterdam, dass Arrhenius erkannte, wie durch die Auffassung dieses Koeffizienten als eines Dissoziationskoeffizienten die vorhandenen Schwierigkeiten beseitigt werden können, denn das i trat nur bei Elektrolyten auf und war dort stets grösser als Eins. Der Nachweis an der Hand der von Arrhenius ergänzten und teilweise auch berichtigten Gefrierpunktserniedrigungen von Raoult, dessen Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen eben damals auch dem präparativen Chemiker ein weitreichendes Hilfsmittel der Forschung in die Hand gegeben hatte, dass sich unter Annahme einer Dissoziation in Ionen sowohl das i, wie die Gefrierpunktsanomalie der elektrolytischen Lösungen erklären und aufeinander beziehen lässt, bildet den Hauptinhalt jener grundlegenden Abhandlung von 1887; ausserdem enthielt sie noch den Hinweis auf die allgemeine additive Beschaffenheit der Eigenschaften solcher Lösungen.

Rechnet man hierzu noch die Anfang 1887 erfolgte Gründung der Zeitschrift für physikalische Chemie und die Erneuerung des physikalisch-chemischen Instituts in Leipzig unter jugendfrischer Leitung, so erkennt man eine ganze Reihe günstiger Bedingungen, welche zusammenwirkten und die Durchsetzung der neuen Ideen mit einer für eine so grundstürzende Sache höchst erstaunlichen Geschwindigkeit ermöglichten. Natürlich hat es an Widerständen nicht gefehlt, die wie immer in solchen Fällen von den älteren Herren in der Wissenschaft, und denen, die sich diesen eng anzuschliessen gewöhnt waren, aus-

gingen. Aber sie traten verhältnismässig wenig an die Öffentlichkeit und liessen sich überwinden oder ertragen. Anderseits fehlte es nicht an bald eintretenden Anerkennungen und Erfolgen.

Als wichtigster Faktor für den Erfolg muss allerdings die beispiellose Fruchtbarkeit des neuen Gedankens angesehen werden. In fast atemraubender Fülle erschienen in den nächsten Jahren die Arbeiten, in denen neue Seiten des Grundgedankens fruchtbar gemacht und zur zahlenmässigen Aufklärung altbekannter aber unbegriffen gebliebener Erscheinungen verwendet wurden. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gleichgewichte der Ionen brachte zunächst das „Verdünnungsgesetz“, welches das Verhalten der Elektrolyte bei der Verdünnung darstellt. In höchst feinsinniger und fruchtbarer Weise hat dann alsbald Arrhenius in seiner Theorie der isohydrischen Lösungen das Problem des chemischen Gleichgewichtes der Elektrolyte durchgearbeitet. Anwendungen auf die Theorie der galvanischen Kette, der analytischen Reaktionen, der Löslichkeit der Gase und noch viele andre folgten schnell aufeinander, und kaum war, vielleicht von einem missgünstigen Gegner, ein Problem gestellt, so fand sich auch seine Lösung ein.

Für Arrhenius war dies äusserlich wie innerlich eine höchst wichtige Tatsache. Äusserlich insofern, als der grosse und mannigfaltige Erfolg es ihm erleichterte, seine Lebensstellung so zu finden und zu gestalten, wie sie seinen wissenschaftlichen und persönlichen Bedürfnissen entsprach. Innerlich insofern, als ihm der grösste Teil der verzehrenden Kämpfe erspart blieb die sonst ein Entdecker zu ertragen hat, der zahllose altehrwürdige Anschauungen angreifen muss und dadurch zunächst das unwillige Erstaunen und weiterhin die aktive Gegenwirkung derjenigen zu ertragen hat, die sich bisher in diesen Anschauungen wohl gefühlt und sie als unerschütterliche Ergebnisse der Wissenschaft ihren Hörern und Lesern vorgetragen hatten. Hierdurch wurde es ihm möglich, den grössten Teil seiner Energien aus den ausserordentlichen Anstrengungen einer solchen

jugendlichen Meisterleistung zu retten und sie für die merkwürdigen und vielseitigen Forschungen auf andern Gebieten aufzusparen, von denen später erzählt werden wird.

Als erster äusserer Erfolg trat nach kaum zurückgelegten Wanderjahren, während deren Arrhenius sogar zeitweilig Assistent am Leipziger physikalisch-chemischen Institut gewesen war, eine Berufung nach Giessen im Jahre 1891 ein. Arrhenius nahm sie nicht an und brachte Liebigs Universität dadurch um den Ruhm, innerhalb eines Jahrhunderts zweimal einen führenden Mann der chemischen Wissenschaft den ihrigen nennen zu dürfen. Gleichzeitig wurde nämlich Arrhenius an der vor kurzem gegründeten Stockholmer Hochschule die Stellung eines Lehrers der Physik angetragen, die er der Tätigkeit im Auslande vorzog. Allerdings entstanden noch einmal Schwierigkeiten, als die Lehrerstelle später dank den inzwischen beschafften Mitteln in eine ordentliche Professur umgewandelt werden sollte. Denn bei der Bewerbung traten andre Kandidaten in den Vordergrund, die nicht ohne Verdienste waren, wenn sich auch ihre Leistungen nicht mit denen von Arrhenius vergleichen liessen, und erst unter Beeinflussung seitens der ausländischen Freunde und Forscher, die seinem Arbeitsgebiete nahe standen und die Bedeutung seiner Entdeckungen daher lebhafter empfanden, als die wissenschaftlich Fernerstehenden, wurde schliesslich die Wahl auf Arrhenius gelenkt.

An der Hochschule entfaltete Arrhenius alsbald eine sehr lebhafte organisatorische Tätigkeit, die so sehr von dem schnell erworbenen Vertrauen seiner Kollegen getragen war, dass er 1897 zum Rektor gewählt, und nach Ablauf der zweijährigen Amtsperiode noch zweimal mit dem gleichen Amte betraut wurde, bis er endlich weitere Wiederwahlen im Interesse seiner wissenschaftlichen Arbeiten ablehnen musste.

Um gleich Arrhenius' äussere Lebensschicksale zu Ende zu erzählen, sei erwähnt, dass Althoff, der damalige tatsächliche Leiter des Preussischen wissenschaftlichen Unterrichts

wesens, Arrhenius 1905 den Antrag machte, als Akademiker nach Berlin überzusiedeln. Dies war der Anlass, aus welchem Arrhenius von der Verwaltung der Nobel-Stiftung zum Direktor des physikalischen Instituts dieser Stiftung berufen wurde. Als solcher hat er, nachdem inzwischen noch das eigene Gebäude dieses Instituts nebst Amtswohnung nach seinen Angaben erbaut worden ist, eine äussere Stellung erreicht, die in persönlicher wie wissenschaftlicher Beziehung nichts wesentliches mehr zu wünschen übrig lässt und seinem Lande wie der ganzen Welt die Sicherheit gibt, das diese einzigartige Energie nicht vergeudet wird, wie dies früher so sehr oft zu geschehen pflegte, sondern ihre Leistungen mit dem bestmöglichen Güteverhältnis ausführen kann. —

Wir verliessen die wissenschaftliche Arbeit des dreissigjährigen Forschers an der Stelle, wo sich der Grundgedanke der elektrolytischen Dissoziation der Hauptsache nach durchgesetzt hatte und ein schnell wachsender Kreis jugendlich begeisterter Mitarbeiter das Herrschaftsgebiet des neuen Gedankens fast von Tag zu Tag erweiterte. Unter solchen Umständen gewinnt eine wissenschaftliche Idee sehr bald ein eigenes Leben und man macht sich von der unmittelbaren väterlichen Gewalt ihres Erzeugers unabhängig. Von Zeit zu Zeit musste er ihr noch den Weg gegen Angriffe vereinzelter Forscher freimachen oder solchen, die sich nicht die Mühe genommen hatten, in den Sinn der neuen Auffasung einzudringen, auf die rechte Spur helfen; aber es war doch im ganzen mehr eine vergnügliche Tätigkeit, als ein verdriesslicher Kampf. Als Beispiel aus dieser Periode kann die Versammlung der British Association genannt werden, welche im Jahre 1890 in Leeds stattfand, und auf welcher die Theorie der Lösungen verhandelt wurde. Es bestand von früher her ein Komitee dafür, in welchem gewisse heimische Ansichten ganz im Vordergrunde standen, und Arrhenius, van't Hoff sowie ich wurden eingeladen, an den bevorstehenden Diskussionen teilzunehmen. Ich glaube, unsern

Gastfreunden nicht Unrecht zu tun, wenn ich annehme, dass diese Einladung zunächst in der wohlwollenden Absicht erfolgt war, uns gründlich davon zu überzeugen, dass wir auf dem Holzwege waren und uns nach erfolgter Belehrung mit der Hoffnung auf baldige Besserung zu entlassen. Auch kamen in den ersten Tagen nur unsre Gegner zu Worte, und an dem inzwischen einfallenden Sonntage sah es so aus, als wären wir bereits wissenschaftlich totgemacht. Als dann aber, nachdem inzwischen die persönliche Rede und Gegenrede mit regstem Eifer betrieben worden war, am Montag die Vertreter der modernen Ansichten zu Gehör kamen, wendete sich das Blatt sehr bald und wir durften in Frieden und nicht ohne Triumph die Gastfreunde verlassen. Sehr wertvolle Sekundantendienste erfuhren wir von William Ramsay, dessen ausserordentliche Begabung damals nur wenigen bekannt war, der aber wie seitdem immer, durch seine Persönlichkeit unmittelbare Wirkungen hervorbrachte. Es wird sich wohl die Behauptung rechtfertigen lassen, dass die sehr schnelle Aufnahme, welche die neuen chemischen Ansichten trotz manchen zähen Widerstandes bei unsern sonst gegen Fremdes so konservativen Vettern fanden, auf diese persönlichen Betätigungen zurückzuführen ist. Die französischen Chemiker sind damals dem Beispiele ihrer englischen Fachgenossen nicht gefolgt und haben, statt die Angelegenheit in mündlicher Verhandlung zu klären, sie einfach abgelehnt. So ist es denn auch gekommen, dass sie bezüglich dieser Forschungen derartig im Rückstande blieben, dass sie bis heute den Vorsprung der Deutschen und Engländer noch nicht eingeholt haben.

Auf Arrhenius' zahlreichen Veröffentlichungen über die Dissoziationstheorie und ihre Anwendungen, die im Laufe des ersten Jahrzehnts nach ihrer Aufstellung erschienen sind, kann hier nicht einzeln eingegangen werden; die angeführte Bibliographie gibt über den Gegenstand und das Erscheinungsjahr Auskunft. Das zweite Jahrzehnt begann mit der Verwaltungstätigkeit als Rektor, der sich Arrhenius mit grösster Hingabe

und erheblichem Erfolge während längerer Zeit gewidmet hat. Es liegt in der Natur der Sache, dass derartige Arbeit an einer ganz jungen Hochschule gleichzeitig weit anstrengender und verantwortlicher ist, als ein gewöhnliches Rektorat, das sich in den fast unveränderlichen Formen der alten Hochschulen bewegt. So braucht es uns nicht in Erstaunen zu setzen, dass um diese Zeit der Strom neuer Arbeiten ein wenig langsamer fliesst. Wohl aber fallen in diese Periode zwei neue und sehr wichtige Wendungen in seiner wissenschaftlichen Beschäftigung.

Er hatte bereits in sehr früher Zeit neben der elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen auch die Leitungserscheinungen unter ganz andern Verhältnissen untersucht; so erinnere ich mich, ihn 1887 in Graz mit dem Einfluss der Belichtung auf die Leitfähigkeit des Chlorsilbers beschäftigt gefunden zu haben. Um die gleiche Zeit untersuchte er die Leitung durch phosphoreszierende und beleuchtete Luft, etwas später die der Bunsenflamme, welcher Salzdämpfe beigemischt waren. Der Anlass war wieder durch Dissoziationsfragen gegeben; wie aber das meist geht, führte die Vertiefung in diese neue Sache alsbald zu ganz andern Problemen. Der Übergang von den angegebenen Arbeiten zu der Frage nach dem Einfluss der Sonnenstrahlen auf den elektrischen Zustand der Atmosphäre (1888) ist noch unmittelbar erkennbar. Aber 1895 veröffentlicht er mit Ekholm eine Arbeit über den Einfluss des Mondes auf den elektrischen Zustand der Erde, im folgenden Jahre eine Abhandlung über den Einfluss des Kohlensäuregehaltes der Luft auf die Temperatur der Erde, 1898 erscheint, gleichfalls zusammen mit Ekholm „Über den Einfluss des Mondes auf die Polarlichter und die Gewitter“ und „Über die nahezu 26tägige Periode der Polarlichter und der Gewitter“ sowie die merkwürdige, von ihm allein gezeichnete Studie „Die Einwirkung kosmischer Einflüsse auf die physiologischen Verhältnisse“, welche von den Forschern der letzten Jahre, die sich mit den periodischen Erscheinungen beim Menschen beschäftigt haben, anscheinend ganz übersehen worden ist.

Es folgen Abhandlungen über die Ursache des Nordlichtes, über Physik des Vulkanismus und andre aus ähnlichen Gebieten, und 1905 endlich überrascht er die wissenschaftliche Welt mit seinem zweibändigen Lehrbuch der kosmischen Physik.

Die Wirkung, welche dieses Werk auf die Fachleute ausübte, war mit der, welche zunächst durch die Dissoziationstheorie erfolgte, sehr ähnlich. Man war bereit, die Originalität und Freiheit der vielen neuen Gedanken zuzugeben, welche Arrhenius bezüglich der Fragen nach der Beschaffenheit und der Entstehung der Weltkörper aufgestellt hatte, verhielt sich aber zunächst sehr vorsichtig bezüglich der Anerkennung dieser Gedanken. Ich bin in keiner Weise befähigt oder berechtigt, ein sachliches Urteil über diese Dinge abzugeben. Aber aus allgemeinen Gründen möchte ich doch wohl die Vermutung aufstellen, dass im Laufe der Zeit immer mehr und mehr von dem, was Arrhenius dargelegt hat, durchdringen und in den regelmässigen Bestand der Wissenschaft aufgenommen werden wird.

Arrhenius hat diese Arbeiten bis auf den heutigen Tag fortgesetzt. In seinem „Werden der Welten", dessen schwedisches Original innerhalb eines Jahres zahlreiche Auflagen erlebte, und dem er im vorigen Jahre noch einen zweiten Band angeschlossen hat, finden sich die allgemeinsten Ansichten, zu denen er bezüglich der Entstehungsgeschichte der Erde und der andern Weltkörper gelangt ist, in anschaulichster und lebendigster Weise dargestellt. Dieses Werk wird vermutlich das bleiben, aus welchem sich die weiteren Kreise der Wissenschaftsgenossen und der an der Wissenschaft Interessierten ihre Anschauungen von dem wissenschaftlichen Habitus unsers Forschers bilden werden, und man wird wohl sagen dürfen, dass dieses Bild ziemlich richtig sein wird. Die hervortretendsten Züge in Arrhenius' ganzer wissenschaftlicher Laufbahn, die Unabhängigkeit und erstaunliche Freiheit des Denkens sowie die Fähigkeit, weit auseinanderliegende Tatsachen unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu erschauen, verbunden mit der auszeichnenden Einfachheit und umfassenden Beschaffenheit

der Ergebnisse, die den Meister ersten Ranges kennzeichnet, treten in diesem in glücklicher Zeit geschriebenen Werke so klar und eindringlich in die Erscheinung, dass es auch dem Laien nicht schwer fällt, die charakteristischen Züge dieser wissenschaftlichen Persönlichkeit zu erfassen.

Als auffälligste Neuerung tritt uns in den kosmogonischen Theorien Arrhenius' die Einführung des Lichtdruckes entgegen. Während dieser unter irdischen Verhältnissen einen so kleinen Betrag hat, dass man lange daran verzweifelte, ihn überhaupt sicht- und messbar zu machen, erweist er sich dem kosmischen Staub gegenüber, dessen Dimensionen sich den molekularen Grössen annähern, als ein sehr wirksamer Faktor, denn sein Betrag für eine gegebene Masse nimmt proportional dem Zerteilungsgrade zu. Ursprünglich wurden diese Betrachtungen verwendet, um über die merkwürdigen Bildungen der Kometenschweife Auskunft zu geben. Dann aber gesellte sich eine Erscheinung nach der andern hinzu, auf welche sich ein Einfluss ergab, und gegenwärtig bildet der Lichtdruck ein äusserst mannigfaltig wirksames Agens in Arrhenius' kosmologischen Betrachtungen, dessen Wirkung so weit geht, dass vor ihm auch die eherne Wand des zweiten Hauptsatzes nicht standzuhalten scheint.

Noch ein andres Gebiet von grösster Wichtigkeit hat Arrhenius in dieser späteren Periode seiner Arbeit betreten, das der Serumtherapie und der verwandten Erscheinungen. Während der geniale Experimentator Ehrlich für die Deutung der von ihm entdeckten ebenso wichtigen wie mannigfaltigen Erscheinungen keine andern Denkmittel zur Verfügung hatte, als die schematischen Bilder der Strukturchemie, die sich bekanntlich überall unzulänglich erwiesen hat, um für quantitative Abstufungen einen Ausdruck zu bilden, wies Arrhenius darauf hin, dass es sich hier um unvollkommene Bindungen und von der Konzentration abhängige Gleichgewichte handelt, welche eine grosse Ähn-

lichkeit mit denen besitzen, welche zwischen schwachen Säuren und Basen bestehen.

Von allen Gedanken und Arbeiten, welche Arrhenius veröffentlicht hat, sind die dieser Gruppe angehörigen vielleicht am heftigsten und andauerndsten bekämpft worden. Es ist hier nicht der Ort, erwägen oder gar entscheiden zu wollen, auf welcher Seite in dieser höchst verwickelten Angelegenheit künftig das meiste Recht verbleiben wird. Aber soviel darf doch vielleicht ausgesprochen werden, dass die Betrachtung der Vorgänge zwischen Toxin und Antitoxin sowie zwischen den andern, an jenen spezifischen Wirkungen beteiligten Stoffen als ein von den Konzentrationen (oder vorsichtiger ausgedrückt, von den relativen Mengenverhältnissen) abhängiges Gleichgewicht, welche Arrhenius eingeführt hat, in der einen oder andern Form sich als dauerhaft erweisen wird.

Das vorstehende Bild von Arrhenius' wissenschaftlichen Arbeiten soll ja nur zur Erinnerung für die dienen, welche diese Arbeiten mit durchlebt haben: solchen, die ihnen ferne stehen, ihre Art und ihren Inhalt darzustellen, wären ebensoviele Bogen erforderlich, als hier Seiten zur Verfügung stehen. Gemäss einer Wendung, welche unsre Zeit in ausgesprochenen und bewussten Gegensatz mit der unmittelbar vorangegangenen Periode wissenschaftlicher Arbeit setzt, begnügen sich gegenwärtig, trotz der ausserordentlichen Spezialisierung der Wissenschaft, die führenden Forscher weniger und weniger damit, ein einziges, eng begrenztes Gebiet zu bearbeiten, ja auch nur sich im Rahmen einer einzigen der traditionellen Wissenschaftsabteilungen zu halten, wie sie durch das Bestehen entsprechender Lehrstühle an den Universitäten gekennzeichnet sind. Die grossen synthetischen Faktoren der Wissenschaft sind wieder in den Vordergrund der Wirkung getreten, und so sehen wir Arrhenius in gleichem Masse schöpferisch und neue Bahnen öffnend in der Chemie und der Meteorologie, in der Astronomie und Medizin sich betätigen. Die Kosmo-

logie hat ihn zur Verfolgung geschichtlicher Studien veranlasst und auch dem unwiderstehlichen Drange nach naturphilosophischer oder sagen wir unverfänglicher, wissenschaftstheoretischer Allgemeinbetrachtung, der unsre Zeit in dieser Richtung vor allem kennzeichnet, hat er sich hingegeben. So bestätigt er uns den Satz, dass die frühzeitige Durchsetzung des grossen Neuen, das der führende Geist der Welt gebracht hat, dass die bald eintretende Beziehung zu begeisterten Schülern und Mitarbeitern, welche einen Teil der Durchführungsarbeit auf ihre Schultern nehmen und vor allen Dingen durch ihre sympathische Umgebung den schöpferischen Organismus während seiner angestrengtesten Periode vor vorzeitiger Erschöpfung behüten helfen, dass alle diese äusseren und inneren Erleichterungen des „grossen Werkes“ wirklich auch dahin wirken, dessen gefährliche Rückwirkungen auf den erzeugenden Organismus zu vermindern und diesem die zu weiteren Schöpfungen erforderliche Energie zu erhalten. Der ausgedehnte internationale Kreis von Freunden und Schülern, der sich zu Arrhenius' Jubelfeier um ihn versammelt, sei es persönlich, sei es durch einen Beitrag zur Festschrift, legt ein Zeugnis dafür ab, wie sehr es unserm Freunde gegeben war, auch von Angesicht zu Angesicht zu wirken und überall dort, wo er geweilt hat, die lebhafteste Erinnerung zu hinterlassen.

Und damit kommen wir auf eine andre Seite von Arrhenius' Persönlichkeit, in welcher er gleichfalls als Vorläufer einer neuen Zeit sich betätigt. Arrhenius ist durchaus ein internationaler Gelehrter, ein Forscher, der persönlich ebenso heimisch in Deutschland und England, in Amerika und Frankreich, in Russland und Holland ist, wie in seinem Geburtslande. So ist er ebenso bereitwillig, seinen dankbaren Hörern in deutscher, wie in englischer oder französischer Sprache seine Forschungen zu vermitteln und trotz äusserer Mängel der Form gelingt es ihm, den wärmsten Beifall zu entzünden. Von Arrhenius habe ich vor zwanzig und mehr Jahren zuerst gelernt, wie man in der fremden Sprache einen grossen Teil der Grammatik (die ja ohnedies nur eine Angewohnheit, und

und meist sogar eine schlechte ist), durch Mut ersetzen kann und auf solche Weise sichere Wirkungen erzielt. Seine Lebensführung erinnert an die grossen internationalen Gelehrten des sechszehnten Jahrhunderts, und seine ausserordentliche Fähigkeit, sich in fröhlicher Geselligkeit die neuen Kreise nicht nur mit dem Kopfe, sondern auch mit dem Herzen zu gewinnen, bewirkt, dass überall die Augen aufleuchten und die Gesichter sich verklären, wenn Arrhenius' Name später wieder einmal genannt wird.

So sehen wir ein Forscherleben vor uns, das in seltenem Masse auch von persönlichem Glück erfüllt war und ist. Nicht, dass es an mancherlei persönlichem Leid gefehlt hätte. Aber er hat es mit der heitern Frische zu überwinden gewusst, die den Grundzug seines Wesens bildet, und die riesigen Mengen geistiger Energie, die ihn zu seinen Forschungen und Entdeckungen befähigt haben, haben sich auch segensreich betätigt, wo es sich um die Überwindung von Krankheit und Kummer handelte. Und wenn wir ihn jetzt auf der Höhe des Lebens begrüssen, wo ihn die höchsten wissenschaftlichen Auszeichnungen unsrer Zeit, der Nobelpreis, zahlreiche Medaillen und Dutzende von Ernennungen zur Ehrenmitgliedschaft der meisten wissenschaftlichen Gesellschaften, bereits unter seinen Zeitgenossen als einen ihrer Besten kenntlich machen, wo seine äusseren und wissenschaftlichen Verhältnisse ihm nach allen Richtungen das gewähren, wonach das Herz des Forschers verlangen mag, so wissen wir, dass es kaum je einen Entdecker gegeben hat, dem jedermann, der auch nur einmal mit ihm in Berührung gekommen ist, sein wohlverdientes Glück so von Herzen gönnt, wie Svante Arrhenius.

Gross-Bothen, Juni 1909.

Wilhelm Ostwald.

Schriften von Svante Arrhenius.

Bihang = Bihang till Kongl. Vetenskapsakademiens Handlingar.
Öfversigt = Öfversigt öfver Kongl. Vetenskapsakademiens Förhandlingar.
Handlingar = Kongl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.
N bedeutet Nekrolog, P populär, B Buch.

Undersökning med rheotom öfver den galvaniska polarisationens försvinnande. (Untersuchungen mit Rheotom über das Verschwinden der galvanischen Polarisation), Bihang Bd. **7**, Nr. 10, 36 S. 1883.

Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Première partie: La conductibilité des solutions aqueuses extrêmement diluées. (Bihang Bd. **8**, Nr. 13, 63 S. 1884). Inauguraldissertation, Neudruck, redig. v. O. Sackur in Ostwalds Klassiker, Nr. 160, 1907.

Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Seconde partie: Théorie chimique des électrolytes. (Bihang Bd. **8**, Nr. 14, 89 S. 1884). Inauguraldissertation, Neudruck, redig. v. O. Sackur in Ostwalds Klassiker, Nr. 160, 1907.

Undersökning öfver den galvaniska ledningsförmågan hos alkohollösningar. (Untersuchung über die galvanische Leitfähigkeit von alkolischen Lösungen, Öfversigt 1883, Nr. 7, S. 69—75.)

Iakttagelser rörande klotblixt (Beobachtungen über Kugelblitze, Öfversigt 1883, Nr. 7, S. 77—86).

Bidrag till frågan om fluiditetens inverkan på elektrolyters galvaniska ledningsförmåga. (Beiträge zur Frage nach der Einwirkung der Fluidität auf die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte, Öfversigt 1885, Nr. 6, S. 121—130. Übersetzung von W. Ramsay in Rep. Brit. Ass. 1886.)

Über die Gültigkeit der Clausius-Williamson'schen Hypothese. Beleuchtung einiger von Herrn Dr. Hans Jahn gemachten Einwürfe. (Ber. d. deutsch. ch. Ges. Bd. **15**, S. 49—52, 1884).

Einfluss der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat. (Bih. Bd. **13**, Afd. 2, Nr. 2, S. 30, Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **1**, S. 110—133, 1887.)

Undersökningar angående blandningars elektriska ledningsförmåga. (Über das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen. Wied. Ann. Bd. **30**, S. 51—76, 1887.)

Über die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen. (Bihang Bd. **13**, Afd. 1, Nr. 5 ff., S. 19. Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **1**, 285—98, 1887.)

Försök att beräkna dissociationen (aktivitetskoefficienten) hos i vatten lösta kroppar. (Öfvers. 1887, Nr. 6, S. 405—414.)

Über additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen. (Öfvers. 1887, Nr. 9, S. 561—575).

Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. (Ztschr. f. phys. Ch. **1**, S. 631—648, 1887). Deutsche Ausgabe von den beiden vorhingenannten Abhandlungen.

Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloidsalze des Silbers. (Ztschr. d. Wien. Akad. d. Wiss. Bd. **96**, S. 831—837, 1887. Eders Jahrbuch f. Photographie Bd. **9**, S. 201—207, 1895.)

Om Ljusets inverkan på den elektriska ledningsförmågan hos silfvrets haloidsalter. (Fot. tidskr. S. 212—216, 1895.)

Verschiedene Briefe an die englische „electrolysis commission" gedruckt in Report of the British Ass. 1886, S. 310—312, 315—318, 344—348, 384—388, und in Brit. Ass. Committee on electrolysis circulars Okt. 1886, May 1887).

Elektrolytische dissociatie. (Maandblad voor Natuurwetenschappen Nr. 5, 9 S., 1888.)

Über den Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen. (Bih. Bd. **14**, S. 1 ff., Nr. 9, S. 23 Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **2**, 491—505, 1888.)

Über das Leitungsvermögen der phosphoreszierenden Luft. (Bih. Bd. **13**, Afd. 1, Nr. 7, S. 29 ff., 1888. Wied. Ann. Bd. **32**, S. 545—572, 1887.)

Theorie der isohydrischen Lösungen. (Öfvers. 1888, Nr. 4, S. 233—247 Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **2**, S. 284—295, 1888.)

Reply to Prof. Armstrong's criticisms regarding the dissociation theory of electrolysis. (The Electrian 7. Sept. 1888, S. 6 ff.).

Über das Leitungsvermögen beleuchteter Luft. (Öfvers. 1888, Nr. 1, S. 31—37. Wied. Ann. Bd. **33**, S. 638—643, 1888.)

Einfache Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Erniedrigung der Dampfspannung. (Ztschr. für phys. Ch. Bd. **3**, S. 115—119, 1889.)

Über die Dissoziationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyte. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **4**, S. 96—116, 1889.)

Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **4**, S. 226—248, 1889.)

Théorie moderne de la constitution des solutions électrolytiques. (Lumière électrique T. **33**, p. 401—407, 458—465, 513—519, 563—567, 1888.)

Sowremennaja teorija rostava elektrolitischescish roscrovrow. Petersb. Carl Ricker 1890, (Russische Übersetzung der vorgenannten Schrift.)

Über den Einfluss der Sonnenstrahlen auf die elektrischen Erscheinungen in der Erdatmosphäre. (Meteorol. Ztschr. Bd. **5**, S. 297—304 und 348—360, 1888.)

P. Sur le transport des ions. (Lumière électrique T. **35**, p. 501—509, 1890.)

NP. Erik Edlund, nécrologie. (Lumière électrique T. **29**, p. 632—633, 1888.)

Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten. (Öfvers. 1889, Nr. 10, S. 619—645, Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **5**, S. 1—22, 1890.)

Über das elektrische Leitungsvermögen von Salzdämpfen in der Bunsenflamme. (Sitzber. d. Wien. Akad. Bd. **19**, Abt. 2, S. 731—738, 1890.)

P. Theorien för lösningar (die Theorie der Lösungen). Svensk Kemisk Tidskr. Bd. II, S. 4—16, **1890**. Über die Leitung von Elektrizität durch heisse Salzdämpfe. (Bih. Bd. **16**, Afd. 1, Nr. 9, S. 58 ff., 1891. Wied. Ann. Bd. **42**, S. 18—46, 1891). La conductibilité des sels vaporisés dans la flamme d'un bec Bunsen. (Lumière électr. T. **39**, p. 501—509, 1891). Auszug aus dem vorigen. Bemerkungen zu Herrn I. Traubes Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation. (Ber. d. d. ch. Ges. Bd. **24**, S. 224—231, 1891).

Bemerkungen über einige gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation erhobene Einwände. (Ber. d. d. ch. Ges. Bd. **24**, S. 2255—2264, 1891.)

Hydration versus electrolytic Dissociation. (Phil. Mag. Vol. **5**, 28, p. 30—38, 1889.)

Note on the electric conductivity of hot gases. (Phil. Mag. Vol. **5**, 31, p. 415—418, 1891.) Französische Übersetzung in Lum. électr., T. **40**, p. 593—595, 1891.)

Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemanns Aufsatz „Über Neutralisationswärmen". (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **8**, S. 419—424, 1891.)

Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters. (Bihang Bd. **18**, Afd. 1 Nr. 5, S. 31 ff. Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **9**, S. 487, 511, 1892.)

Berichtigung zu meiner Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **9**, S. 339—342, 1892).

Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn H. Ebert. (Wied. Ann. Bd. **44**, S. 383—384, 1891.)

Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Plank für das van't Hoffsche Gesetz. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **9**, S. 330—334, 1892.)

Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen. (Bihang Bd. **18**, Afd. 1 Nr. 8, S. 52 ff., 1892. Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **10**, S. 51—95, 1892.)

Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen. (Öfvers. 1892, Nr. 10, S. 481—494, Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **11**, S. 391—462, 1893.)

Verhandlungen über die Theorie der Lösungen. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd **7**, S. 396—398, 1891.)

Die Elektrolyse von Alkalisalzen. (Öfvers. 1893, Nr. 2, S. 95—124. Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **11**, S. 805—828, 1893.)

Försök angående Sorets princip. (Versuche über das Prinzip von Soret, Öfvers. 1893, S. 61—66.)

Über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **13**, S. 407—411, 1894.)

Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck. (Wied. Ann. Bd. **51**, S. 493—499, 1894.)

Über den Einfluss des Mondes auf den elektrischen Zustand der Erde. (Bihang Bd. **20**, Afd. 1 Nr. 6, S. 41 ff., 1895. Zusammen mit Dr. N. Ekholm.)

Über den Einfluss des atmosphärischen Kohlensäuregehalts auf die Temperatur der Erdoberfläche. (Bihang Bd. **22**, Afd. 1 Nr. 1, S. 102 ff., 1896.)

On the influence of carbonic acid in the air upon the temperatur of the ground. (Phil. Mag. (5) Bd. **41**, S. 237—276). Auszug aus dem vorgenannten.

P. Naturens värmehushållning (Nordisk tidskrift 1896, S. 121—131). (Die Wärmehaushaltung der Natur.)

P. Om Röntgens strålar (Über die Röntgenstrahlen). (Nordisk tidskrift 1896, S. 172—183.)

P. Från molekylernas verld (Aus der Welt der Moleküle). Nordisk tidskrift 1897, S. 34—46.)

Versuche über elektrische Spitzenwirkung. (Wiedemanns Ann. Bd. **63**, S. 305—313, 1897.)

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **28**, S. 317—335, 1899.)

Über den Einfluss des Mondes auf die Polarlichter und die Gewitter.

(Handlingar Bd. **31**, Nr. 2, 1898, 77 S. Zusammen mit Dr. N. Ekholm.)

Über die nahezu 26-tägige Periode der Polarlichter und der Gewitter. (Kongl. Vet. Akad. Handl. Bd. **31**, Nr. 3, 1898, 45 S. Zusammen mit Dr. N. Ekholm.)

Die Einwirkung kosmischer Einflüsse auf die physiologischen Verhältnisse. (Skandinavisches Archiv für Physiologie, Bd. **8**, S. 367—426, 1898.)

Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **31**, S. 197—229, 1899.)

P. Les oscillations séculaires de la température. Revue générale des sciences 1899, 22 S.

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. **28**, S. 317—335, 1899. Kongl. Vet. Akad. s. Bihang 24, 23 S., 1898.)

Om Ljudets förmåga att tränga in i vatten från luft. (Über die Fähigkeit des Schalls aus Luft in Wasser einzudringen). Lots styrelsens berättelse 1898, Sthlm. 1899, 4 S.

Über die Ursache der Nordlichter. (Öfversigt 1900, S. 545—580. Physikalische Zeitschrift Bd. **2**, N. 6 u. 7, S. 81—87 u. 97—105, 1900.)

B. Lärobok i teoretisk elektrokemi (Lehrbuch der teoretischen Chemie). Norstedt 1900, 265 S., deutsche Übersetzung von Euler 1901, 301 S., englische von Mc Crae 1902, 344 S.

Dissociation électrolytique des solutions. Congrès de Physique, Paris 1900, T. II, p. 365—389.

Zur Berechnungsweise des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **36**, S. 28—40, 1901.)

Berättelse öfver en utrikes studieresa för vattenfallskommittén. (Bericht über eine ausländische Studienreise für das Wasserfallskomitee). (Medd. fr. Kongl. Jordbruksdep. 1901, Nr. 1, 57. S.)

Zur Physik des Vulkanismus. (Geol. Fören. Förh. Nr. 201, Bd. **22**, H. 5 1901, 26. S.)

Über die Wärmeabsorption durch Kohlensäure. (Öfversigt 1901, Nr. 1, S. 25—58. Drudes Annalen Bd. **4**, S. 689—705, 1901.)

Zur Kosmogonie, Archives Néerlandaises. Sér II, T. **6**, p. 862—873, 1901.

Physical chemistry applied to toxins and antitoxins. (Festskrift v. inv. af Stat. Serum-Inst. 87 S., 1902. Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **44**, S. 7—62, 1903. Zusammen mit Dr. Th. Madsen.)

The molecular weight of diphteria toxin (zusammen mit Th. Madsen). (Festskrift v. inv. af Stat. Serum-Inst. 7 S., 1902.)

Zur physikalischen Chemie der Agglutinine. (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. **46**, S. 415—426, 1903.)

Die physikalische Chemie in der Serumtherapie. (Chem. Weekblad 1904, Nr. 38, 15 S. Hygiea 1904, 19 S. Svensk Kem. Tidskrift 1903, S. 151—156. Boltzmann-Festschrift 1904, S. 860—865. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamts Bd. **20**, 16 S, 1903. Bull. de l'Inst. Pasteur 1904, 13 p., Conférence 20. Mai 1904. Bull. de la Soc. chimique 15 p., Paris 1905.)

B. Lehrbuch der kosmischen Physik, Leipzig, Hirzel, 2 Teile 1903, 1026 S.; russ. Übers. „Fisica Njeba" von A. R. Orbinsky 1905, 250 S.

Zur Theorie der Bindung von Toxin und Antitoxin. (Berl. klin. Wochenschrift 1904, Nr. 9, 16 S.)

On the physical nature of the solar corona. (Lick Observatory Bulletin Nr. 58, 1904, S. 188—192.)

Toxines et antitoxines. Le poison diphtérique. (Ofvers. af Kongl. Danske Vid. Selsk. Forh. 1904, Nr. 4, S. 269—305.) Zusammen mit Dr. Th. Madsen.

On the electric charge of the Sun. Terr. magnetism Vol. **10**, 1905, 8 p. (Proc. Roy. Soc. Vol. 73, p. 496—499, 1904). (Electrical Congress, St. Louis 1904, I, p. 274—284.)

P. The relation of meteorology to other sciences. (Congress of arts and sciences. St. Louis 1904, Vol. **4**, p. 733—740.)

P. Benämningar efter Stockholm. (Benennungen nach Stockholm). Tankar och omdömen om Stockholm 1903, 4 S.)

P. Om solens korona. (Die Sonnen-Corona). (Nordisk Tidskrift 1905, S. 1—11.)

P. Lifvets utbredning genom världsrymden. (Die Ausbreitung des Lebens durch den Weltenraum). (Nordisk Tidskrift 1905, S. 189—200.)

P. Utvecklingen af teorien om den elektrolytiska dissociationen. In Les prix Nobel 1903, (1906), 14 S.

P. The development of the theory of electrolytic dissociation. (Proc. Roy. Inst. Vol. **17**, Part. 3, 1906, 14 p.)

Die vermutliche Ursache der Klimaschwankungen. (Meddel. fr. Vet. Akad. Nobelinstitut Bd. **1** Nr. 2, 1906, 10 S.)

Sur l'effet de Danysz. (Zusammen mit Th. Madsen) (Meddel. fr. Vet. Akad. Nobelinstitut Bd. **1** Nr. 3, 1906, 20 S.)

Die Nordlichter in Island und Grönland. (Medd. fr. Vet. Akad. Nobelinstitut Bd. **1** Nr. 6, 1906, 27 S.)

B. Theorien der Chemie. (Übers. v. A. Finkelstein, Leipz. Akad. Verlagsges. 1906, 177 S., engl. Ausg., ausgegeben von T. Slater Price, Longmans, Green & Co. 1907, 212 S.).

B. Immunochemie. (Übers. v. A. Finkelstein, Leipz. Akad. Verlagsges. 1907,

203 S., engl. Ausg. Immunochemistry, Macmillan Co., New York, 1908, 309 S.).

B. Verldarnas utveckling. (Stockholm, H. Geber 1906, 184 S., 6. schwed. Ausg. 1909; deutsche Ausg.: Werden der Welten, 4. Aufl. bei Akad. Verlagsges. 1908, 208 S.; engl. Ausg.: Worlds in the making, Harper and Brothers London 1908; finnische Ausg., übers. von Hällström, Otava 1907; italienische und russische Ausgaben im Druck).

N. Alfred Nobel. (Intern. Wochenschr. f. Wissenschaft, Kunst und Technik, 1907, S. 1096—1104.)

P. De kosmogoniska idéernas utveckling. (Entwicklung der kosmogonischen Ideen, Ord och Bild 1907, S. 65—80.)

P. Spektralanalysens användning för undersökning af atomernas natur. (Die Anwendung der Spektralanalyse für die Untersuchung der Natur der Atome, Svensk Kemisk Tidskrift 1907, 6 S.)

B. Människan inför världsgåtan. (5 Auflagen bei H. Geber, Stockholm 1908, 181 S. 4 deutsche Auflagen „Vorstellungen vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten“ bei Akad. Verlagsges. 1908, 191 S., englische Ausg. in Bearbeitung bei Harper and Brothers 1909.)

Über die Schütz'sche Regel bei Reaktionsgeschwindigkeiten. (Medd. fr. Kongl. Vet. Akad. Nobelinstitut Bd. **1** Nr. 9, 1908, 17 S.)

Versuche über Hämolyse. (Medd. fr. Kongl. Vet. Akad. Nobelinstitut Bd. **1** Nr. 10, 1908, 35 S.)

Försök angående agglutination och koagulation. (Versuche über Agglutination und Koagulation, Festband von Hygiaea 1908, Nr. 4, 29 S. Auszug unter Titel: On agglutination and coagulation. Journ. of the American Chemical Society Vol. **30**, p. 1382—1388, 1908.)

P. Akustik. (Teknisk Tidskrift, Abt. f. Architektur, Heft 7, 1908, 8 S.)

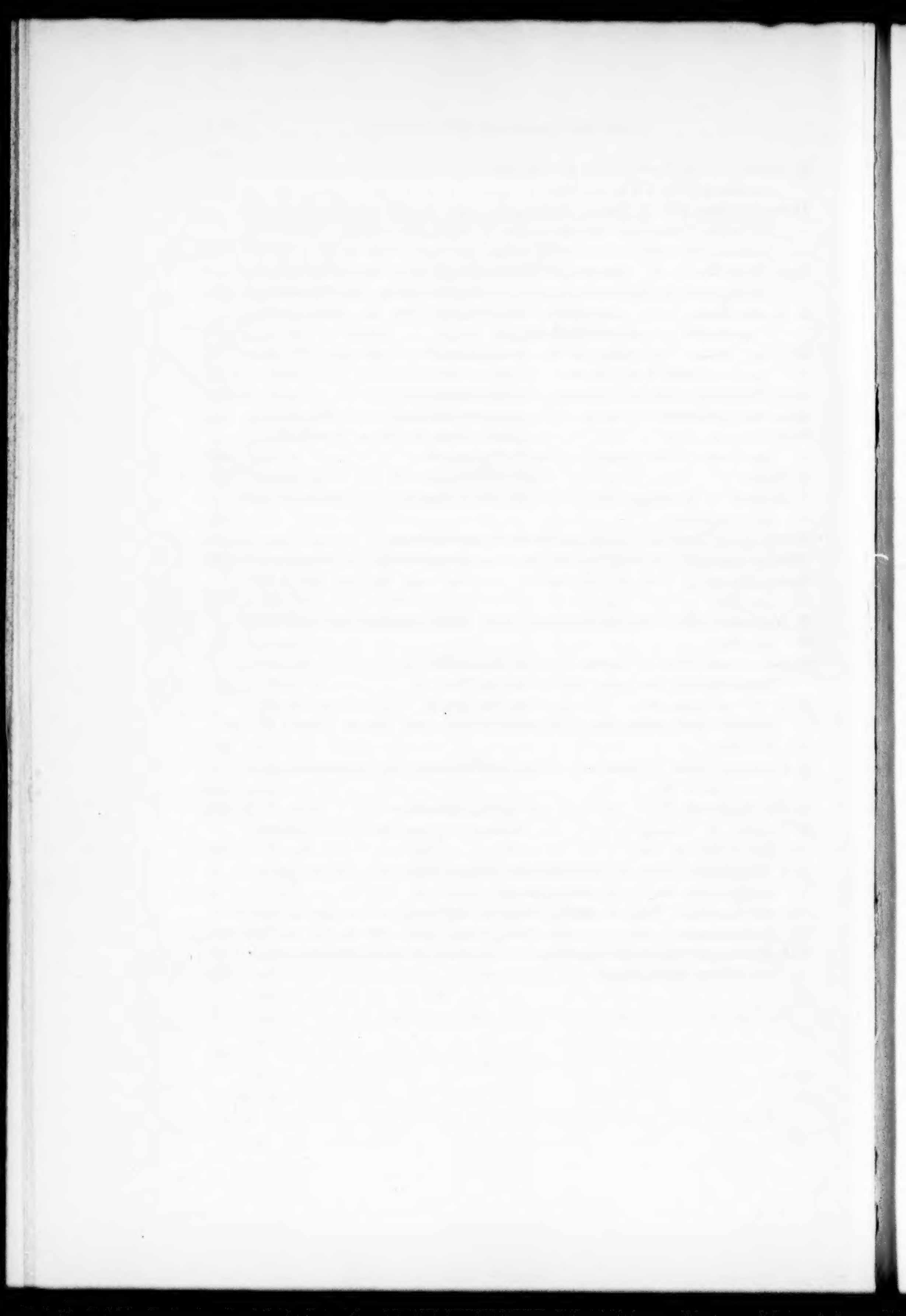
P. Atomlärans framgångar. (Die Fortschritte der Atomlehre. Svensk Kemisk Tidskrift 1908, S. 172—178.)

Zur Frage nach der Unendlichkeit der Welt. (Arkiv f. Math., Astr. och Fysik Bd. **5** Nr. 12, 19 S., 1908.)

Immunochemie. (Ergebnisse der Physiologie, herausgeg. v. Asher und Spiro Bd. **7**, S. 480—551, 1908.)

Ausserdem Artikel in Zeitungen und Zeitschriften, Artikel über Physik und physikalische Chemie in Nordisk Familjebok (schwedische Encyklopädie) usw.

Inhalt des neunundsechzigsten Bandes.



Zur Systematik der Oxyde, Sauerstoffsäuren und ihrer Salze.

Von

R. Abegg.

Die Fähigkeit binärer Verbindungen — oder, um mit Berzelius zu sprechen, von „Verbindungen erster Ordnung", d. h. solchen, die aus nur zwei verschiedenen Elementen bestehen — zu Verbindungen höherer Ordnung zusammenzutreten, ist zwar weit verbreitet, besonders ausgeprägt aber bei den Oxyden, die hierfür geradezu typisch sind. Ihre Kombinationen sind durch eine offenbar besonders grosse Stabilität, d. h. Affinität ihrer Oxydkomponenten zueinander ausgezeichnet.

Als Regel scheint für alle Verbindungen höherer Ordnung zu gelten, dass die bindungsvermittelnden Elemente ihrer Komponenten gleich sind. Nicht als gäbe es keine Komplexe anderer Art — dies beweisen Verbindungen, wie die Hittorfschen Säuren[1] $H_2O.AuCl_3$, $H_2O.PtCl_4$ —, aber Komplexe mit entweder gleichem Anion, z. B. Doppelchloride usw., oder gleichem Kation, z. B. Silberjodidnitrat[2]), sind doch die zweifellos bevorzugten Fälle. Unter diesen sind die Doppeloxyde wieder derart durch ihre Festigkeit ausgezeichnet, dass sie im chemischen Bewusstsein der Allgemeinheit kaum mehr mit den übrigen Komplexverbindungen rangieren, obwohl der grosse Systematiker Berzelius klar und deutlich ihre Zugehörigkeit zu dieser Verbindungsklasse hervorgehoben hat. Die Doppeloxyde, z. B. $K_2O.SO_3$, bezeichnet man heute als Salze von Sauerstoffsäuren. Ihre Elektrolyse beweist, dass in ihnen die O-Atome des „basischen" Oxydes in Kombination mit dem „sauren" Oxyd das Anion bilden; dieserhalb wird das Salz meist nicht als aus den beiden Oxyden bestehend anerkannt, oder es wird doch diese Berzelianische Anschauung ignoriert — meiner Ansicht nach mit Unrecht; denn bei vielen Prozessen zeigen die Sauerstoffsalze Reaktionen, in denen die Oxyde sich wirklich als solche trennen — man denke an das Verhalten der Sulfate, Nitrate, usw. beim Erhitzen —; und man braucht nur zu erwägen, dass die Valenzen, die

[1]) Hittorf und Salkowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 546 (1899).

[2]) Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 480 (1899); Hellwig, ibid. **25**, 157 (1900).

den Zusammenhalt einer Verbindung bedingen, sich an den verschiedensten Orten der Molekel lösen können, je nach dem Reagens, das zur Wirkung kommt, um sich klar zu werden, dass die Auffassung der Sauerstoffsalze als Doppeloxyde berechtigt und einwandfrei — wenn auch natürlich nicht die notwendige und einzig mögliche ist.

Wir wollen daher im folgenden diese Anschauung wieder aufnehmen und versuchen, auf ihr an der Hand der Tatsachen eine Systematik der Oxydverbindungen zu gewinnen.

Betrachten wir zunächst die einfachen Oxyde:

Hydratbildung.

Eine auffallende Eigenschaft dieser ist ihre Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden. Diese Hydrate bilden sich offensichtlich mit sehr verschiedener Energie: das Hydroxyd von K wird z. B. mit viel grösserer Energie zusammengehalten, als das von Cu, und viele Oxyde sind zur Wasserbindung sehr wenig oder kaum geneigt, wie Ag_2O, HgO usw.[1]). Ebensolche Unterschiede, wie bei diesen „basischen", finden wir auch bei den Hydraten der „sauren" Oxyde, wie N_2O_5, P_2O_5, SO_3, SO_2, B_2O_3, As_2O_3, CO_2.

Die chemische Energie ihrer Wasserbindung hängt offenbar mit der Ionisationsfähigkeit des Hydrates aufs engste zusammen. Bei den basischen Oxyden ist, wie ich schon früher[2]) dargelegt habe, die Elektroaffinität des positiven Bestandteiles ein wesentlicher Faktor in dem Sinne, dass, je stärker diese, umso grösser auch die Stabilität der H_2O-Bindung.

Ehe wir hierauf weiter eingehen, wollen wir jedoch die Formeltypen dieser Hydrate an der Hand der Valenztheorie erörtern.

Es wird allgemein angenommen, dass die Valenzstruktur eines Oxydhydrates, z. B. von $Ba(OH)_2 = BaO.H_2O$ durch das Formelbild:

$$Ba\begin{matrix} \diagup O-H \\ \diagdown O-H \end{matrix}, \quad \text{gegenüber} \quad Ba=O + O\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix}$$

repräsentiert wird. Der Übergang von Oxyd zu Hydroxyd besteht danach also in einer „Aufrichtung" der O-Atome, d. h. der Zukehrung je einer ihrer beiden Valenzen, die im Oxyd an dasselbe Atom — oder bei einwertigen Atomen, wie in K_2O, H_2O usw. an ein zweites Atom

---

[1]) Vgl. die systematische Untersuchung hierüber von J. Johnston, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 330 (1907).

[2]) Abegg, Handb. d. anorg. Chemie II, 2, S. 3 (1905), Gruppenübersicht der 2. Gruppe.

derselben Art — gebunden sind, zu einem neuartigen Atom, in unserm Falle dem *H*. Wenn wir nun fragen, welches hiernach der Grenztypus eines Hydroxydes ist, das das Maximum an H_2O gebunden enthält, so lautet die Antwort: das Oxyd eines Elementes kann höchstens so viel H_2O-Molekeln binden, als das Oxyd O-Atome besitzt, oder mit andern Worten: das Grenzhydroxyd enthält so viel OH, wie die Valenz des Elementes in dem betr. Oxyd beträgt.

Dieser Grenztypus wird nun von den basischen Hydroxyden in der Regel erreicht, z. B. in KOH, $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Th(OH)_4$, es gibt aber sowohl Fälle, wo er über- wie auch unterschritten wird. So sind Verbindungen bekannt wie $NaOH.7H_2O = Na_2O.15H_2O$, $KOH.4H_2O = K_2O.9H_2O$, $Ba(OH)_2.8H_2O = BaO.9H_2O$; ihre Valenzstruktur lässt sich nach dem gewöhnlichen Schema nicht erklären, da man eine höhere Normalvalenz als 1, bzw. 2 bei Na, K, Ba ad hoc annehmen müsste, wozu man nicht geneigt sein wird. Niedrigere Typen dagegen, wie $BiO(OH) = Bi_2O_3.H_2O$ oder $UO_2(OH)_2 = UO_3.H_2O$ lassen sich nach dem üblichen Strukturschema leicht verstehen, indem hier nur ein Teil der O-Atome aufgerichtet ist, z. B.:

$$Bi\begin{cases} O \\ OH \end{cases}, \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big> U \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}.$$

Bei den sauren Oxyden, insbesondere denen, wo das Element seine höchste Valenz betätigt, ist es geradezu eine Seltenheit, dass der Grenztypus des Hydroxydes erreicht wird, sondern die beobachteten Typen bleiben mehr oder weniger erheblich darunter, jedenfalls die stabilen: so liefert zwar N_2O_5 ausser dem stabilen Monohydrat (Salpetersäure) $N_2O_5.H_2O = 2NO_2(OH)$ noch $N_2O_5.3H_2O$ und $N_2O_5.7H_2O$ (Küster), ferner SO_3 ausser dem Mono- noch das Di- und das sehr dissoziable Trihydrat, und TeO_3 den Grenztypus $Te(OH)_6$, jedoch P_2O_5 in maximo ein Trihydrat (Orthophosphorsäure) $P_2O_5.3H_2O = 2PO(OH)_3$, die Chlorsäuren nur Monohydrate, J_2O_7 höchstens das Pentahydrat, usw. usw. Hier sind also eine Anzahl von O-Atomen unaufgerichtet geblieben. Die Ursache dafür dürfte dieselbe sein, die dem bekannten Erfahrungssatz der organischen Chemie zugrunde liegt, wonach die Haftung mehrerer OH-Gruppen an einem und demselben Atom schwierig ist. Zur Ergründung der Ursache hierfür brauchen wir zunächst die Kenntnis der modifizierenden Einflüsse, um die Gesamtheit der Tatsachen in ein System zu bringen. Dass diese Einflüsse mit der Elektropolarität zusammenhängen, geht schon aus rein organischen Erfahrungen hervor: die Haftung mehrerer OH-Gruppen wird erleichtert, wenn in

der Nähe des bindenden C-Atoms stark negative Elemente sich befinden. So ist das Hydrat:

$$CH_3-C\begin{matrix}/H\\-OH\\\backslash OH\end{matrix} \text{ nicht, wohl aber: } CCl_3-C\begin{matrix}/H\\-OH\\\backslash OH\end{matrix}$$

(Aldehydhydrat) (Chloralhydrat)

isoliert existenzfähig. Ein ähnlicher Polaritätseinfluss äussert sich in der vorher betonten Tatsache, dass hohe, ja sogar Grenztypen der Hydroxyde viel eher bei basenbildenden (positiven) als bei säurebildenden (negativen) Elementen auftreten; ihr Unterschied besteht darin, dass bei der Ionisation der Hydroxyde die positiven Elemente + Elektronen aufnehmen und OH als Anion abstossen, die negativen dagegen mit den gesamten O-Atomen ein Anion bilden und nur H (als Kation) abstossen. Es gelten also die beiden Schemata:

$$\overset{\oplus}{M} \vdots \overset{\ominus}{-O-H} \qquad \overset{\ominus}{M-O} \vdots \overset{\oplus}{-H}$$

M = positives Element M = negatives Element.

Nun beobachtet man anderseits, dass nur die stark positiven Elemente wassergesättigte stabile Oxydhydrate bilden, je schwächer positiv aber sie sind, umso leichter sich anhydrisieren.

Von den Hydraten, die Säuren sind, gilt anscheinend etwas analoges: je stärker eine Säure, umso schwerer lässt sie sich anhydrisieren, umso fester hält also ihr Oxyd H_2O gebunden. Als Beispiele seien angeführt die leicht anhydrisierbaren, schwachen Säuren H_3BO_3, HJO_3, $HClO$, H_2SO_3, H_2SeO_3, H_2TeO_3, H_2TeO_4, H_2CO_3, H_2SiO_3, H_3PO_3, H_3AsO_3, H_3AsO_4, H_2CrO_4, denen die sehr schwer anhydrisierbaren starken HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ deutlich gegenüberstehen. Ob diese Abstufung bei den Säuren aber nur eine in grossen Zügen gültige Regel oder streng gesetzmässig ist, lässt sich nicht ganz leicht entscheiden. Gemäss der Ostwaldschen[1]) elektrostatischen Theorie der mehrbasischen Säuren, und meiner Verallgemeinerung[2]) derselben auf die Stabilität höherwertiger Verbindungen überhaupt, sind nur Säuren von gleicher Valenz ihres charakteristischen Atoms und gleicher Hydratation streng vergleichbar, also z. B. HNO_3 mit HPO_3, aber nicht mit H_3PO_4. Konfrontieren wir diese beiden erstern, so ist das Hydrat des negativeren N, nämlich NO_2OH scheinbar leichter anhydrisierbar, als PO_2OH, denn man gewinnt aus $P_2O_5 + 2NO_2OH$ die Produkte $N_2O_5 + 2PO_2OH$, trotzdem zweifellos NO_2OH die viel stärkere Säure und N viel nega-

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 553 (1892).

[2]) Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 336 (1904).

tiver als P ist. Beim entsprechenden Vergleich von $P_2O_5 . H_2O$ und $As_2O_5 . H_2O$ ergibt sich aber das Gegenteil; hier ist die P-Verbindung weitaus fester. Dieser letztere Abstufungssinn scheint nun die allgemeine Regel zu bilden, denn er findet sich unzweifelhaft ebenso beim Vergleich der Säuren von P, As, Sb, von V, Nb, Ta, von S, Se, Te, von Cl, J, von B, Al, von Cr, Mo usw., d. h. überall, wo einwandfreie Vergleiche gezogen werden können. Es ist also wohl möglich, und bleibt durch entsprechende Versuche zu prüfen, dass das Hydratisierungsgleichgewicht, welches zwischen N_2O_5, P_2O_5 und H_2O sicher entsteht, zugunsten des N_2O_5-Hydrates liegt, und das anhydrische N_2O_5 aus dieser Reaktion nur deshalb (durch Destillation) gewonnen werden kann, weil das anhydrische N_2O_5, wie bekannt, erheblich flüchtiger als P_2O_5 ist; es würde also vielleicht diese Ausnahme wegfallen. Allerdings ist die Hydratationswärme für P_2O_5 viel grösser als für N_2O_5.

Vergleicht man in bezug auf Anhydrisierbarkeit die verschiedenen Oxydstufen ein- und desselben Elementes, so bildet bei den säurebildenden Oxyden offenbar die höchste — also O-reichste — Stufe das stabilste Hydrat: man denke an SO_2—SO_3, N_2O_3—N_2O_5, P_2O_3—P_2O_5, CO—CO_2[1], Cl_2O—Cl_2O_7, As_2O_3—As_2O_5. Bei den basischen Oxyden liegen die Verhältnisse anscheinend umgekehrt: PbO ist mit H_2O als hydratische Verbindung $3PbO . H_2O$ in allerdings nur metastabilem Gleichgewicht[2], während PbO_2 anhydrisch ist; das Hydrat $Fe(OH)_2$ ist wesentlich stabiler als $Fe(OH)_3$; $Ce(OH)_3$ viel schwerer zu anhydrisieren, als $Ce(OH)_4$; ebenso $Tl(OH)$ schwerer als $Tl(OH)_3$, $Cr(OH)_2$ schwerer als $Cr(OH)_3$. Wenn auch das Tatsachenmaterial zur Feststellung dieser Regelmässigkeit nicht sehr umfangreich ist, und in einigen Fällen Kriterien für etwaige Unterschiede fehlen, so scheint doch eine allgemeine Regel folgendermassen zu lauten:

Die Hydratisierung eines Oxydes ist umso stabiler, je stärker das Hydrat entweder als Säure oder als Base ionisiert. Bei beiden Ionisationsarten bildet der Sauerstoff, bei der basischen gemeinsam mit H, bei der sauren gemeinsam mit dem Oxyd des metalloiden Elementes, ein komplexes Anion. Die Erklärung hierfür ist offenbar durch das Massenwirkungsgesetz gegeben: je stärker ein Teil des Oxydhydrates sich zu ionisieren strebt, umso nötiger braucht er und umso fester hält er das zur Ionenbildung erforderliche H_2O.

---

[1]) Das Hydrat $HCOOH$, Ameisensäure, von CO ist nur scheinbar stabiler als H_2CO_3; hier handelt es sich um das wahre Hydratationsgleichgewicht, welches vermutlich weit zugunsten des Systems $CO + H_2O$ liegt.

[2]) Auerbach u. Pleissner, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **26**, 398 (1907).

Polyoxyd- und Salzbildung.

Die Hydratisierung eines Oxydes ist nun nichts anderes als ein Spezialfall der Verbindung zweier Oxyde miteinander, nur dass eines der miteinander verbundenen Oxyde dabei immer H_2O ist. Den allgemeinen Fall der Verbindung zweier beliebiger Oxyde bilden die Salze; und die Hydrate sind, so betrachtet, Salze des Wassers. Je nachdem, wie die Ionisation erfolgt, spielt das Wasser die Rolle eines basischen oder sauren Oxydes; H_2O ist in den Säuren das basische, in den Basen das saure Oxyd. Ganz analog wie oben, können wir daher das Schema für die Verbindung zweier beliebiger Oxyde M_IO und $M_{II}O$ aufstellen:

$$M_I \begin{matrix} -\vdots-O-\vdots- \\ -\vdots-O-\vdots- \end{matrix} M_{II},$$
$$\text{I} \quad \text{II}$$

deren Ionisation entweder bei I oder II erfolgen kann, indem das negativere Element mit dem gesamten O zu einem Anion zusammentritt, während das positivere allein zum Kation wird. Das Oxyd des positivern Metalles nennen wir das basische, das des negativern das saure.

Auch gleiche Oxyde können sich gegenseitig binden: in solchen Verbindungen oder Associationen, die wir z. B. in As_4O_6, P_4O_6, P_4O_{10}, S_2O_6, N_2O_4, N_4O_6 und vor allem $(H_2O)_n$ nach ihren Dampfdichten sehr wohl kennen, tritt naturgemäss die Ionisation völlig in den Hintergrund, da die beiden Spaltstellen I und II ganz gleichberechtigt sind. Sie haben daher keinen oder doch keinen merklichen Elektrolytcharakter und werden infolgedessen auch nicht mit den Salzen, Säuren und Basen als zusammengehörig betrachtet, obwohl sie nach unserer eben entwickelten Auffassung mit ihnen prinzipiell gleichstehen. Solche aus gleichen Oxydkomponenten aufgebaute Verbindungen können wir „Isopolyoxyde“ nennen[1]) im Unterschied von den andern, den „Heteropolyoxyden“, zu denen also Salze, Säuren, Basen gehören. Die Isopolyoxyde scheinen besonders bei den Elementen aufzutreten, die amphotere, also keine ausgeprägte einseitige, namentlich keine positive Polarität besitzen. Wenn man annimmt[2]), dass jede Bindung von Atomen eine gewisse Polaritätsverteilung in der Molekel erfordert, d. h. dass die Affinität eine polare Kraft ist und demnach das Produkt der Bindung, wenn auch nur Ansätze einer Ionenbildung zeigen muss, so

[1]) Analog einer Bezeichnungsweise Rosenheims für die kondensierten Säuren.

[2]) Wie ich dies Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 330 (1904) wahrscheinlich gemacht zu haben glaube.

ist es einleuchtend, dass die Elemente, die stark kationisch oder stark anionisch sind, zu einer Association ihrer Oxyde nicht tauglich sind, weil sie für die Bildung des andern Ions besonders ungeeignet sind. So wird z. B. die strukturmässig denkbare Bindung:

$$Ba\langle {}^{O}_{O} \rangle Ba$$

vielleicht deshalb nicht eintreten, weil (neben dem Kation $Ba^{\cdot\cdot}$) ein Anion BaO_2'' entstehen müsste, für dessen Bestand das *Ba* zu positiv, d. h. zu wenig säurebildend ist.

Man könnte also die treibende Kraft, die die Oxyde zu gegenseitiger Bindung, Salz- oder Hydratbildung veranlasst, darin finden, dass jede Molekel umso stabiler ist, je stärker und je natürlicher sie sich in zwei Teile entgegengesetzt elektrischer Art polar differenzieren kann[1]). Die Verbindungen der Oxyde mit H_2O würden also den Zweck haben, bei den stark positiven Elementen das viel schwächer positive *H* in das Anion (*OH*) zu bringen und so das stark positive Element von dieser unbequemen Rolle zu befreien; bei den stark negativen Elementen, die ihrerseits zur Kationenbildung untauglich sind, dem *H* des Wassers die Funktion des Kations zuzuteilen. In beiden Fällen wird gleichzeitig die Bildung des zur Ionisation nötigen Anions dadurch erleichtert, dass der hierfür mangelhaft befähigte Sauerstoff durch Anlagerung des andern Oxydes zur Ladungsaufnahme gestärkt wird[2]).

A fortiori gilt dasselbe für die Salzbildung aus Oxyden zweier polar stark verschiedener Elemente.

Es walten hier offenbar ganz dieselben Verhältnisse ob, wie ich sie früher[3]) für die gegenseitige Bindung zweier Elemente (die Verbindungen erster Ordnung nach Berzelius) erörtert habe. Der negative Sauerstoff spielt hier nur die Rolle, dem negativen Teil der Molekel einen ausgeprägt polaren Charakter mitzuteilen: während Nitride, Phosphide, Arsenide, Antimonide, Carbide usw. eines positiven Elementes wegen der schwachen Polarität dieser negativen Komponenten nur durch schwache Affinität mit dem positiven Atom zusammenhängen,

---

[1]) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit (1869), S. 177, spricht von einem „Gesetz des Strebens zur Bildung salzartiger Verbindungen", was annähernd auf dasselbe wie unser Satz herauskommt.

[2]) Siehe Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20,** 475 und 476 (1899).

[3]) Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **39,** S. 330 ff. (1904); siehe auch ibid. **50,** S. 309 ff. (1906).

sind die entsprechenden Oxysalze, also Nitrate, Phosphate usw. weit stabilere Verbindungen.

Die erhöhte Bequemlichkeit der polaren Anordnung bei Vermittlung des Sauerstoffes kann man so verstehen, dass der an sich schon stark negative Sauerstoff durch die Komplexbildung mit dem andern Oxyd die Anionenladung viel leichter übernehmen kann, als die schwächer negativen Elemente, die in den Anionen mit O verbunden sind, besonders wenn diese eine höhere Valenz besitzen.

Wenn nun die Polyoxydbildung, d. h. die Verbindung zweier Oxyde im Interesse der Ionisierung ihrer Komponenten erfolgt, so muss sie um so gesättigtere Typen ergeben, je stärker die in Frage kommenden Ionisationstendenzen sind. Ceteris paribus ist hier die Wertigkeit massgebend: ein höherwertiges Ion ist aus elektrostatischen Gründen weniger befähigt, seine maximale Elektronenzahl zu halten als ein niederwertiges. Dies vermag zunächst zu erklären, dass die positiven Elemente — als diejenigen mit geringer Valenz — leichter Grenztypen liefern, als die negativen Elemente, die in ihren Oxyden eine hohe Valenzzahl aufweisen.

Z. B. hat Ba in BaO, bzw. $Ba(OH)_2$ nur 2 $+$-Elektronen zu tragen, wenn es ionisiert wird. Vollständige Hydratation erfolgt daher, 1. um das schwach ionisationsfähige zweiwertige O in Gestalt von OH' einwertig und deshalb besser ionisierbar zu machen, 2. um dem Ba vollständige zweiwertige Ionisation, nach der es strebt, zu ermöglichen. Anderseits wären die Hydratationsstufen des negativen Oxydes SO_3 die folgenden:

$$S\begin{cases}-OH\\-OH\\=O\\=O\end{cases} \qquad S\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\\-OH\\=O\end{cases} \qquad S\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\\-OH\\-OH\\-OH\end{cases}$$

(I) (II) (III)

Bei I würde SO_4'' (zweiwertig), bei II SO_5'''' (vierwertig), bei III SO_6'''''' (sechswertig) entstehen müssen. Die niedrige Hydratation I und die analogen Salztypen entsprechen also dem Widerstreben gegen eine hochwertige Ionenladung.

Dass es sich hierbei wesentlich um das Widerstreben gegen hochwertige Ionenladung (gleichgültig ob positiv oder negativ) handelt, nicht aber um einen Unterschied zwischen Säuren und Basen, erhellt daraus, dass auch hochwertige positive Elemente, wie Th, U, Bi usw. deutliche Abneigung verraten, Salze oder Oxydhydrate des Grenztypus zu

bilden, sondern ebenso wie SO_3 niederwertig ionisierende Verbindungen mit unaufgerichteten O-Atomen bilden, so die Uranylsalze UO_2X_2, ferner $BiOX$, $ThOX_2$ usw.

Für die meisten Sauerstoffsäuren ist das zugrundeliegende Oxyd (das Anhydrid) hochwertig, denn die niederwertigen Oxyde — in allen spielt ja das mit O verbundene Element die positive Rolle — sind oft noch zu basischer Ionisation, d. h. selbständiger Ionenbildung befähigt, wie z. B. Cr in der zwei- und dreiwertigen Stufe. In den hochwertigen Oxydationsstufen wäre aber die Kationenbildung eine zu starke Zumutung an die elektrostatische Kapazität des mit O verbundenen Elementes. Das Oxyd entzieht sich daher selbständiger Ionisation, indem es entweder als Neutralteil mit O in ein Anion übergeht, z. B.:

$$S\begin{cases}\equiv O_2\\ -OK,\\ -OK\end{cases}$$

oder nur partiell seine O-Bindungen gegen Kationenladungen austauscht, z. B.:

$$U\begin{cases}\equiv O_2\\ -\oplus.\\ -\oplus\end{cases}$$

Grenztypen sind also nur bei niederwertigen Verbindungsstufen zu erwarten, das sind im allgemeinen die positiven Elemente, also die Basen. Für die Säuren sind Grenztypen nur bei den niedersten Oxydationsstufen zu finden. Vorbedingung ist natürlich, dass es sich um Oxyde handelt, deren positives Element so schwach positiv ist, dass es schon in niederster Oxydstufe keine Kationen mehr bilden kann, z. B. die Halogene. Hier existiert in der Tat das Oxydhydrat:

$$Cl_2O\,.\,H_2O = 2\,Cl\underset{\text{I}}{\vdots}O\underset{\text{II}}{\vdots}H.$$

Seine Ionenspaltung tritt natürlich bei II ein, da H viel positiver, d. h. geeigneter zum Kation ist, als Cl.

Dass die Ionenspaltung für die Frage, ob sich Grenztypen bilden können, von massgebendem Einfluss ist, sehen wir auch darin, dass CO_2 sich mit H_2O nie zum Grenztypus:

$$CO_2\,.\,2\,H_2O = C\begin{cases}-O-H\\ -O-H\\ -O-H\\ -O-H\end{cases}$$

kombinieren lässt, da bei der Ionenbildung des H der Rest CO_4 die hohe Zahl von vier Ladungen aufnehmen müsste. Wenn jedoch der Zwang zur Ionenbildung entfällt, wie bei den Estern, in denen der relativ ionenbildungslustige H durch ionisationsscheue Alkyle (R) ersetzt ist, so gelingt es in der Tat, die entsprechenden Verbindungen:

$$C\begin{cases}-O-R\\-O-R\\-O-R\\-O-R\end{cases}$$

zu gewinnen. Ebenso sind von Orthoameisensäure, Orthoessigsäure, Orthoborsäure, Orthokieselsäure, Halborthooxalsäure, Orthoketonen die Grenztypen als Ester haltbar, während ihre Salze mit stark positiven Metallen nicht, mit schwachen nur ausnahmsweise bestehen können. Zu den letztern gehören auch die des schwach positiven Elementes H, d. h. die Säuren selbst. Die Gewinnung all solcher Grenztypen erfordert die Anwendung nicht ionisierender Medien, und im allgemeinen wird daher durch Wasser ihr Bestand gefährdet.

Aus all diesen Verhältnissen spricht also ein deutlicher Einfluss der Polaritätsunterschiede in dem Sinne, dass hohe Wertigkeit ebenso wie hohe Grenztypen durch die beschränkte elektrostatische Kapazität der Elemente und Ionen schwer oder garnicht erreicht werden.

Wir wollen uns nun noch der Frage zuwenden: Warum sind die sauerstoffkomplexen Ionen soviel haltbarer als andere Komplexe, z. B. die des Chlors?

Vergleichen wir zu diesem Zwecke zwei möglichst analoge Salze, etwa:

$$K_2SnCl_6 \qquad \text{und} \qquad K_2SnO_3,$$

so haben wir uns die Struktur gemäss den beteiligten Valenzen folgendermassen vorzustellen:

$$Sn\begin{cases}+\cdot-Cl & Cl-\cdot+K\\+\cdot-Cl & Cl-\cdot+K\\+\cdot-Cl\\+\cdot-Cl\end{cases} \qquad Sn\begin{cases}+\cdot-O-\cdot+K\\+\cdot-O-\cdot+K\\+\cdot- \\+\cdot- \end{cases}\!O$$

Im Falle des Chlorosalzes kann offenbar die Verknüpfung zwischen den beiden Verbindungen erster Ordnung, KCl und $SnCl_4$, nur mittels der positiven Contravalenzen der verknüpfenden Cl-Atome des KCl herbeigeführt werden; denn die negativen Normalvalenzen sind durch die Bindung an K in Anspruch genommen. Im Falle des Oxysalzes ist eine solche amphotere Betätigung des verknüpfenden oder komplexbildenden Elementes, des O, nicht erforderlich; sondern durch den

Vorgang der Aufrichtung braucht der Sauerstoff hier lediglich mit seinen Normalvalenzen in Wirkung zu treten, und dies ist offenbar eine der Natur der Atome besser entsprechende Betätigung.

Eine solche Umordnung der Valenzen ist ersichtlicherweise an die Vorbedingung geknüpft, dass das komplexbildende Element mehr als eine Normalvalenz hat.

Wenn hiermit die höhere Stabilität der Sauerstoffkomplexe vor denen der einwertig negativen Elemente, wie *F*, *Cl*, *Br*, *J*, begründet erscheint, so bedarf es noch der Erörterung, weshalb der Sauerstoff in der Komplexbildung vor andern mehrwertigen Elementen, wie *S*, *Se*, *N*, *P* so deutlich bevorzugt ist. Der Grund dürfte in Folgendem liegen: Alle diese Elemente ohne Ausnahme sind wesentlich schwächer negativ elektroaffin, als *O*, der nach seiner Stellung im periodischen System nächst Fluor (und vielleicht Chlor) das Extrem der Negativität darstellt. Diese Elemente sind deshalb durchweg viel weniger geeignet zur Übernahme von Anionenladungen, soweit ihre Rolle als Einzelion[1]) der Komplexe in Frage kommt. Was die Neutralteile[1]), also das zu addierende Sulfid, Selenid usw. anlangt, so sind diese zudem wegen ihrer äusserst geringen Löslichkeit, also der Kleinheit ihrer aktiven Masse, mit der sie zur Komplexbildung in der Reaktion der Komplexkomponenten aufeinander wirken können, wesentlich den Oxyden unterlegen, deren aktive Masse, nach den analytischen Fällungs- und Umwandlungsreaktionen zu schliessen, meist zwar auch klein, aber doch im Verhältnis — und darauf allein kommt es beim Vergleich an — ausserordentlich vielfach grösser ist.

Typen der Polyoxyde.

Schliesslich erörtern wir noch die wichtige Frage nach den Typen der Sauerstoffkomplexe, oder, wie wir sie oben nannten, der Heteropolyoxyde.

Treten die Oxyde von polar sehr verschiedenen Elementen zusammen, so finden wir im allgemeinen nur sehr wenige verschiedene Typen. Je näher sich aber die Elemente in ihrer Polarität rücken, umso mannigfachere Typen treten auf. Z. B. geben die Oxyde der polaren Antipoden *K* und *Cl* nur einen Typus, wie $KClO$ (aus K_2O und Cl_2O), $KClO_3$ (aus K_2O und Cl_2O_5), $KClO_4$ (aus K_2O und Cl_2O_7); dagegen liefern die Oxyde von *K* mit denen von *S*, die weniger heteropolar sind, bereits mehrere Typen, wie K_2SO_4 und $K_2S_2O_7$ (aus K_2O

[1]) Siehe Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 471 (1899).

und SO_3), eine noch grössere Zahl, die Oxyde von K mit denen von P, wie KPO_3 ($= K_2O + P_2O_5$), $K_4P_2O_7$ ($= 2\,K_2O + P_2O_5$), K_3PO_4 ($= 3\,K_2O + P_2O_5$), und bei den Silikaten, Boraten, Chromaten, Vanadaten usw. sind die Typen von grösster Mannigfaltigkeit, anscheinend umso mehr, je schwächer positiv das basische Element in ihnen ist, je mehr homöopolar es also dem Element des Säureanhydrides ist.

Es scheint hier also genau dieselbe Regel für die gegenseitige Verbindung der Oxyde zu herrschen, wie sie für die direkte Bindung der Elemente früher[1]) von mir hervorgehoben wurde.

Zur Gewinnung speziellerer Gesetzmässigkeiten ist die exakte Kenntnis des Gebietes der mannichfachen basischen und sauren Salze noch viel zu dürftig. Erst in neuester Zeit ist auf Grund phasentheoretischer Studien für einige Fälle festgestellt worden, welche Verbindungsverhältnisse eines basischen mit einem sauren Oxyd als Individuen bestehen. Wenn wir zunächst nur mit solchen in fester Form isolierten Verbindungen rechnen, so müssen wir doch daran denken, dass in Lösungen sicherlich noch weitere Verbindungstypen bestehen können, die wegen ihrer Konzentrationen, bzw. Löslichkeiten, sich nicht fest abscheiden.

Von den festen basischen und sauren Salzen seien hier nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Cox[2]) einige Hg-Salze und Chromate (mit Fortlassung des Kristallwassers), sowie einige pyrochemisch von Guertler[3]) erhaltene Borate zusammengestellt:

Basisches Oxyd	Saures Oxyd	Verhältnisse Basis : Säure
HgO	N_2O_5	1, 3
HgO	SO_3	1, 3
Hg_2O	N_2O_5	1, $^5/_3$, 2, 3
Hg_2O	SO_3	1, 2
HgO	CrO_3	$^1/_2$, 1, 3
PbO	CrO_3	$^1/_2$, 1
Bi_2O_3	CrO_3	$^1/_4$, $^1/_2$, 2 (?), 3
BaO	B_2O_3	$^1/_2$, 1, 2, 3
SrO	B_2O_3	$^1/_2$, 1, 2
CaO	B_2O_3	$^1/_2$, 1, 2
MgO, CoO, NiO	B_2O_3	2, 3
CdO	B_2O_3	1, 3
ZnO	B_2O_3	$^3/_2$

[1]) Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 309 (1906).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 146 ff. (1904) und **50**, 226 ff. (1906).
[3]) Ibid. **40**, 337 (1904).

Die mit modernen Hilfsmitteln durchgeführten Untersuchungen haben durchweg gezeigt, dass die meisten ältern Untersuchungsergebnisse kein Vertrauen verdienen, und eine grosse Zahl von vermeintlichen Verbindungen, die früher als Individuen beschrieben worden sind, nicht existieren.

Man kann daher aus dem vorhandenen Material den oben ausgesprochenen Satz nur als eine Regel entnehmen, die in grossen Zügen gilt; wieweit sie aber im stande ist, die Einzelheiten dieser sehr mannigfachen Verbindungsverhältnisse darzustellen, ist ein Problem, dessen Lösung erst die exakte Durchforschung dieses grossen Gebietes mit modernen Methoden verlangt.

Nur mit einiger Vorsicht kann daher noch als wahrscheinlich folgendes ausgesprochen werden: je schwächer das basische Oxyd ist, umso mehr neigen die Typen dazu, auf 1 Mol. des sauren Oxydes mehrere Mol. des basischen zu enthalten; und umgekehrt: je schwächer das saure Oxyd, umso leichter bilden sich die Verbindungstypen der „sauren“ Salze[1]). So bildet mit SO_3 das stark basische K_2O die Typen K_2SO_4 und $K_2S_2O_7$, während das schwach basische HgO die Typen $3\,HgO\,.\,SO_3$ und $HgSO_4$ liefert; anderseits haben wir zwischen K_2O und dem starken Cl_2O_7 nur $KClO_4$, dagegen bei derselben Base mit dem schwachen CrO_3 die Typen K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$ usw.

Wenn diese Regel gilt, so ist der eingangs dieses Abschnittes (S. 11) ausgesprochene Satz nichts als ihre notwendige Konsequenz; denn wenn beide Komponenten schwach sind, so können sowohl saure wie basische Typen entstehen, wie es auch aus den oben zusammengestellten Beispielen ersichtlich ist: Bei den stark sauren Oxyden N_2O_5 und SO_3 sind in der Tat vorwiegend basische Typen konstatiert, saure treten dagegen nur bei den allerstärksten basischen Oxyden auf. Es macht hiernach den Eindruck, als wenn eine Tendenz bestehe, entweder den basischen oder den sauren Teil der Molekel durch Komplexbildung soweit zu verstärken, dass seine Ionisierungstendenz derjenigen des entgegengesetzten Ions gleich wird. Hierauf wäre dann auch die Unfähigkeit zur Bildung der Grenztypen, z. B. der Salze von „Orthosäuren“[2]) zurückführbar; denn eine „Orthosäure“ würde vermöge ihrer im allgemeinen hohen Wertigkeit eine sehr schwache Säure gegenüber der meist starken „Orthobase“ sein. Grenztypen sind daher nur zwischen schwachen Basen

---

[1]) Unter „sauren“, bzw. „basischen“ Salzen sind natürlich nicht die Reaktionen ihrer Lösungen, sondern die Typen ihrer Zusammensetzung zu verstehen.

[2]) Die Orthophosphorsäure H_3PO_4 ist in diesem Sinne keine Orthosäure, vielmehr müsste diese die Formel H_5PO_5 oder $P_2O_5\,.\,5\,H_2O$ haben, vgl. oben S. 3.

und sauren Oxyden zu erwarten, so wäre etwa die Verbindung $V_2O_5 . P_2O_5$ aufzufassen. Alle diese Verbindungen können aber naturgemäss wegen der Schwäche ihrer Bestandteile kaum mehr Salzcharakter haben.

Schluss.

So neuartig vielleicht manches der obigen Darlegungen der heutigen Generation erscheinen mag, so alt sind doch die zugrunde liegenden Gedanken. Wer die Ideen von Berzelius und ihre klassisch zu nennende Darlegung und Vertiefung durch Blomstrand[1]) kennt, der wird vieles, was ich oben in der Sprache und auf dem Grunde unserer fortgeschrittenen Wissenschaft zu entwickeln versucht habe, in nuce, zum mindesten angedeutet, vorfinden. Eine zusammenhängende Darstellung im neuzeitlichen Gewande glaubte ich trotzdem hier geben zu dürfen, weil nicht nur die Grundideen in der Heimat unsers Jubilars bodenständig sind, sondern weil seine Ionentheorie, deren Silberjubiläum dieser Band gewidmet ist, den mächtigsten Ansporn zu ihrer modernen Fortentwicklung gegeben hat.

---

[1]) Chemie der Jetztzeit (Heidelberg 1869), insbesondere 4. Abschnitt: „Der elektrochemische Gegensatz“.

Breslau, März 1909.

The chemical reactions of phosphorescence.

By

Wilder D. Bancroft.

When a solid substance emits light for an appreciable time after it has been exposed to an exciting light, the very existence of a time factor shows that we are dealing with some sort of a chemical reaction. One classification has been given by Wiedemann and Schmidt[1]. It seems to me that the time has now come when another way of looking at the matter will have certain experimental advantages, at any rate temporarily. To facilitate the work now going on in my laboratory, I have made a list of the reactions which might possibly take place under the influence of light and which might perhaps cause the substance to emit light. I have also worked out, on paper, methods for differentiating between most of these cases.

The reactions to be discussed are:

1. Reversible formation of a gas or vapor film at the surface of the solid.
2. Reversible dissociation with formation of one or more volatile components.
3. Reversible dissociation with formation of no volatile components.
4. Reversible formation of another allotropic modification.
5. Reversible solubility changes.
6. Reversible oxidation.
7. Reversible formation of ions.
8. Irreversible changes.

I. We know that most solids condense gases or water vapor to a certain extent upon their surfaces. While we do not know that the formation or destruction of this surface film is ever accompanied by an emission of light, that is a possibility which must be considered. If we expose the solid to the exciting light and reduce the pressure sufficiently, we shall remove the condensed film entirely and we shall destroy the phosphorescence. If we now admit an inert gas, such as

[1]) Wied. Ann. **56**, 241—250 (1895).

dry nitrogen, the re-appearance of the phosphorescence would be evidence that the phosphorescence was due to the condensation of a gas film at the surface. If the phosphorescence re-appears only in presence of water vapor, we should conclude that it was due to the condensation of water vapor. If it does not re-appear in the presence of moist nitrogen or moist hydrogen, we are not dealing with a gas or vapor film.

II. If we expose the solid to light and diminish the pressure sufficiently, the volatile component will eventually pass off completely and the phosphorescence will be destroyed. If the volatile component is not water, oxygen or carbon dioxide, the phosphorescence will not reappear on standing in the air, and it will re-appear only when the volatile component is returned to the system. It might happen, however, that the rate of dissociation was very slow. In that case vigorous pumping would cause an apparent destruction of the phosphorescence before the volatile component had been removed completely. This case can be recognized easily because the phosphorescence will re-appear if the substance is allowed to stand in a vacuum until more of the dissociation product is formed. If this slow formation of a dissociation product happens to be irreversible under the conditions of the experiment, the volatile component is apt to be called an emanation.

III. Under the head of no volatile components we class two cases: one in which the partial pressures of the compound and the dissociation products are lower than we can reach experimentally; the other in which the vapor pressure of the compound is greater than that of any of the dissociation products. In neither case will a decrease in pressure enable us to obtain a solid which will not phosphoresce. I have not been able to think of any general method for differentiating the case of dissociation with no volatile products from the case of allotropic change. In particular cases it will probably be best to make a guess at the dissociation products and then to show that these dissociation products do react with emission of light. In some cases the addition of a suitable solvent might enable one to leach out one of the dissociation products.

IV. With a reversible allotropic change no decrease in pressure will enable us to obtain a solid which will not phosphoresce. The reason that it is so difficult to distinguish sharply under all circumstances between this case and the preceding one is that this case is really a special case of the preceding one. When a substance changes into two or more products we call the decomposition a dissociation. When it changes into one product we call the decomposition an allo-

tropic change. In cases where the second modification can be prepared by other methods or at other temperatures, the problem is a simple one. Where this is not possible, great caution must be exercised in discriminating between this case and the preceding one.

V. It is a fact that many substances phosphoresce only in the presence of impurities which apparently form solid solutions. There is therefore the possibility that light changes the solubility and causes these impurities to precipitate, the phosphorescence being caused by their redissolving. The effect of pressure will be practically negligible in this case. The effect of light of a given intensity will depend on the degree of saturation among other things and will therefore depend markedly on concentration and temperature. An intimate mixture of the pure solid and the so-called impurity will glow in the dark at the moment of preparation. Since the dissolved substance precipitates temporarily, by definition, the formation of a supersaturated solution by heating to a high temperature can have no permanent beneficial effect. This last test seems to me rather the most promising one because it enables us to eliminate the phosphorescing sulphides at once.

VI. If the phosphorescence is due to a reaction between the solid and the air, we shall be dealing in most cases with an oxidation or a reduction. The solid will take up oxygen from the air under the influence of light and will phosphoresce as the resulting compound breaks down, or it will lose oxygen on exposure to light and will phosphoresce when the oxygen is taken up again. Either way, the phosphorescence will be destroyed completely if the solid is kept in a vacuum or in a sufficiently powerful reducing atmosphere. It will return only when the concentration of oxygen is allowed to exceed a certain minimum value, which will vary from case to case. Of course oxidation could have been treated under the heading of dissociation with one volatile component; but it seemed better to treat it by itself.

VII. If the light forms ions and the phosphorescence is due to the reverse action, there must be a definite relation between the concentration of the ions and the intensity of the phosphorescence. Schmidt[1]) has shown that in many cases there is no connection between fluorescence and what he calls actino-electricity. In these cases we may say that the phosphorescence, if any, belongs under one of the other headings.

VIII. If we are dealing with irreversible processes, the action of

[1]) Wied. Ann. **64**, 708 (1898).

light must eventually cause a disappearance of the phosphorescence[1]). A temporary disappearance of phosphorescence merely means the interposition of another reaction which does not emit light.

It seems to me very probable that cases I and V are imaginary ones as far as the emission of light is concerned. Of the other six cases we either know instances now or shall soon find them. It is interesting to notice that Waentig[2]) kept a phosphorescent calcium sulphide in a cathode ray vacuum for a year, the tube receiving light during the day time. No measurable decrease in the vacuum took place during that time.

[1]) Cf. Waentig, Zeitschr. f. physik. Chemie **51, 436** (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51, 471** (1905).

Cornell University, February 1, 1909.

Das anodische Verhalten von Wolfram.

Von

M. Le Blanc und H. G. Byers[1].

Muthmann und Fraunberger[2]) haben einige Potentialmessungen an Wolframstücken in verschiedenen Elektrolyten gemacht. Die Wertigkeit, mit der Wolfram unter dem Einfluss des Stromes in Lösung geht, ist bisher noch nicht bestimmt worden. Zur Ausfüllung dieser Lücke sind die nachfolgenden Versuche angestellt worden.

Das benutzte Wolfram stammte aus der chemischen Fabrik List bei Hannover und besass nach Fabrikangabe einen Gehalt von 98 bis 99%. Es wurde in kleinen Stücken von unregelmässiger Oberfläche geliefert, war porös und teilweise nicht völlig zusammengeschmolzen; während der Elektrolyse zeigte es Neigung zu zerbröckeln.

Ausserdem standen uns Kügelchen von geschmolzenem, chemisch reinem Wolfram zur Verfügung, die uns von Herrn R. J. Meyer-Berlin freundlichst überlassen waren. Nach seiner Mitteilung ist das Wolfram in diesem Zustand sehr inaktiv, es kann selbst als Pulver bei 1000° im Sauerstoffstrome nur sehr unvollständig oxydiert werden.

Wir werden im folgenden die beiden Proben als Wolfram gesintert und Wolfram geschmolzen bezeichnen.

Als Anodenraum diente eine Tonzelle, die in einem grössern Becherglase stand. Kathoden- und Anodenflüssigkeit waren zu Beginn des Versuches identisch; ihre Erneuerung geschah nach Bedarf. Als Anode wurde ein Stück Wolfram benutzt, als Kathode, welche die Anode rings umschloss, Platin oder sonst ein passendes Metall. Ein Kupfercoulometer nach Förster gestattete die durch den Stromkreis gegangene Elektrizitätsmenge zu messen; ausserdem war noch ein Ampèremeter dauernd eingeschaltet. Die Anode wurde vor und nach der Elektrolyse gewogen und aus der Gewichtsdifferenz durch Vergleich mit den Angaben des Kupfercoulometers die Wertigkeit und zugleich unter An-

---

[1]) Es sei bemerkt, dass schon vor 2—3 Jahren von Herrn E. Riwin bisher nicht publizierte Versuche mit gesintertem Wolfram angestellt wurden, die in den nachstehenden Tabellen zum Teil mit angeführt und mit (*R*) gekennzeichnet sind.

[2]) Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 201 (1904).

nahme der Sechswertigkeit die Stromausbeute berechnet, mit der Wolfram in Lösung geht. Die Behandlung der Anode aus unreinem Wolfram musste vorsichtig geschehen, da, wie schon gesagt, leicht kleine Stückchen abfielen. Sie wurde nach jedem Versuche mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und vorsichtig über einer Flamme getrocknet; auf das Auswaschen musste infolge der Porosität Sorgfalt verwendet werden. Unbequem war es, dass sich an das Wolframmetall kein Platindraht anschweissen liess; es wurde damit umwickelt und für gute Berührung Sorge getragen.

Fehler von wenigen Prozenten der Stromausbeute durch Abfallen kleiner Substanzmengen liessen sich nicht immer vermeiden.

Die angegebene Stromdichte ist nur angenähert, da die Oberfläche der Stücke vielfach unregelmässig und schwer genau zu bestimmen war.

Zunächst wurde das Verhalten des Wolframs in $^1/_1$-norm. Schwefelsäure, $^1/_1$-norm. Salpetersäure, $^1/_1$-norm. Salzsäure bei Zimmertemperatur und 80°, in $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung bei Zimmertemperatur untersucht. Die Stromdichten betrugen in Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 5 bis 47, bei 80° 50 Milliampère pro qcm, in Salpetersäure 5 bis 37 bei Zimmertemperatur, bei 80° 66 Milliampère, in Salzsäure 9 bis 250 bei Zimmertemperatur, bei 80° 40 Milliampère, in Chlorkaliumlösung 3 bis 5 Milliampère bei Zimmertemperatur. In allen Fällen betrug der Anodenverlust bei unreinem Wolfram nur einige Prozente, ausnahmsweise bis 16 %, des oben definierten theoretischen, der bei reinem Wolfram meistens 0·0 %, stets aber unter 1 %.

Während die Anodenoberfläche in Schwefelsäure und Salpetersäure ein mehr bräunlich-grünliches Aussehen annahm, bedeckte sie sich in Salzsäure und Chlorkaliumlösung mit einer sehr dünnen gelblichen Schicht, die in Kalilauge löslich und kaum wägbar war. Sie besteht wahrscheinlich aus WO_3 bzw. einem Hydrat, oder auch aus WO_2Cl_2, das ebenfalls gelb aussieht. Entstanden kann man sich den Niederschlag denken aus dem primär gebildeten Hexachlorid durch Umsetzung mit Wasser, und man kann annehmen (muss es aber nicht), dass durch sein Auftreten ein weiterer Angriff der Wolframanode verhütet wird. Allerdings war der Niederschlag nicht ausnahmslos sichtbar; doch schliesst dies natürlich sein Vorhandensein in dünner Schicht nicht aus.

Die vorstehenden Versuche zeigen also im Einklang mit den Messungen von Muthmann und Fraunberger (loc. cit.), dass Wolfram gegenüber verdünnten Säuren, insbesondere Salzsäure sich völlig anders verhält wie Chrom. Es muss diesen Säuren gegenüber als inaktiv bezeichnet werden.

Wolframsäure bildet mit Phosphorsäure lösliche komplexe Verbindungen; es war von Interesse nachzusehen, wie sich eine Wolframanode bei Benutzung dieser Säurelösung verhalten würde.

Tabelle 1.

Anode: Wolfram gesintert. Elektrolyt: 3-norm. H_3PO_4-Lösung (*R*).

Nr.	Stromdichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. *Cu* im Coulometer in g	Abnahme der Wolframanode in g	Stromausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	8	0·0564	0·0540	98·5	6·09	75—80°
2	8	0·0708	0·0670	98·0	6·14	70—80
3	8	0·0720	0·0707	101·8	5·90	50—60
4	8	0·0496	0·0454	96·0	6·30	50—55
5	8	0·0698	0·0502	74·0	8·1	43
6	8	0·0386	0·0170	45·4	13·2	35
7	8	0·0586	0·0125	23·0	27·2	32
8	8	0·0706	0·0071	10·0	60	22
9	8	0·0706	0·0000	0·0	∞	2
10	8	0·0479	0·0014	2·2	270	2
11	40	0·0648	0·0626	100·0	6·02	65
12	40	0·0564	0·0564	103·0	5·81	65
13	40	0·0720	0·0234	33·0	18	45
14	40	0·0786	0·0008	1·3	45·6	3
15	100	0·1126	0·1094	101	5·94	70

Tabelle 2.

Anode: Wolfram geschmolzen. Elektrolyt: 3-norm. H_3PO_4-Lösung.

Nr.	Stromdichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. *Cu* im Coulometer in g	Abnahme der Wolframanode in g	Stromausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	36	0·0290	0·0000	—	—	—2°
2	35	0·0320	0·0000	—	—	20
3	40	0·0285	0·0045	16·8	—	78
4	37	0·0313	0·0057	18·5	—	78—80
5	6	0·0203	0·0198	101·0	5·94	75—80

Tabelle 3.

Anode: Wolfram gesintert. Elektrolyt: $^1/_1$-norm. H_3PO_4-Lösung (*R*).

Nr.	Stromdichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. *Cu* im Coulometer in g	Abnahme der Wolframanode in g	Stromausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	7	0·0639	0·0646	104	5·8	65°
2	7	0·0638	0·0560	90·9	6·6	55
3	7	0·0588	0·0057	10·0	60	3
4	7	0·0610	0·0029	5·0	120	3

Tabelle 4.

Anode: Wolfram gesintert. Elektrolyt: $^2/_1$-norm. Na_2HPO_4 (*R*).

Nr.	Stromdichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. *Cu* im Coulometer in g	Abnahme der Wolframanode in g	Stromausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	7	0·0662	0·0676	105	5·7	65—70°
2	7	0·0712	0·0710	103	5·8	65—75
3	7	0·0702	0·0714	105	5·7	39
4	7	0·0384	0·0258	70	8·6	22
5	7	0·0470	0·0048	10	60	2

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, ging das Wolfram in Phosphorsäure und auch sauren Natriumphosphatlösungen bei höhern Temperaturen und den gewählten Stromdichten sechswertig in Lösung. Bei gegebener Stromdichte nahm mit fallender Temperatur stetig die Sauer-

stoffentwicklung bzw. die Passivität zu, bis bei 0° nur noch geringe bzw. gar keine Wolframmengen mehr in Lösung gingen. Steigende Stromdichte wirkte wie sinkende Temperatur, es zeigen dies besonders deutlich die Versuche 3 bis 5 in Tabelle 2.

Das „Wolfram geschmolzen" hat, wie es scheint, grössere Neigung im passiven Zustand zu verharren, als „Wolfram gesintert", da ersteres

Tabelle 5.

Anode: Wolfram gesintert. Elektrolyt: $^1/_1$-norm. Oxalsäurelösung (bei Nr. 1 u. 2 1·5-norm.) (*R*).

Nr.	Stromdichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. *Cu* im Coulometer in g	Abnahme der Wolframanode in g	Stromausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	6	0·0324	0·0306	97·5	6·15	65°
2	6	0·0460	0·0440	99·0	6·08	65
3	6	0·0332	0·0312	97·5	6·17	43
4	6	0·0900	0·0878	101·0	5·95	43
5	6	0·0442	0·0430	100·0	6·00	40
6	6	0·0757	0·0720	99·0	6·10	22
7	6	0·0758	0·0707	97·5	6·18	22
8	6	0·0650	0·0634	101·0	5·95	22
9	6	0·0392	0·0366	97·0	6·20	22
10	6	0·1020	0·1050	105·0	5·67	22
11	80	0·0746	0·0715	100·0	6·00	60
12	80	0·0786	0·0735	100·0	6·00	60
13	80	0·0760	0·0720	99·0	6·10	60
14	80	0·0912	0·0880	101·0	5·95	60
15	80	0·0805	0·0788	101·0	5·94	60
16	80	0·0798	0·0080	10	—	Z.-Temp.
17	80	0·0560	0·0560	10	—	"
18	80	0·0456	0·0056	12	—	"
19	80	0·0750	0·0156	20	—	"
20	70	0·0704	0·0083	52	—	"
21	60	0·0654	0·0120	31	—	"
22	25	0·0630	0·0280	13	—	"
23	40	0·0642	0·0494	7·6	—	"
24	40	0·0904	0·0618	8·4	—	"
25	40	0·0762	0·0132	36	—	"
26	300	0·1660	0·1570	98·0	6·13	75—78

Der letzte Versuch ist neuerdings angestellt worden.

Tabelle 6.

Anode: Wolfram geschmolzen. Elektrolyt: $^1/_1$-norm. Oxalsäurelösung.

Nr.	Stromdichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. *Cu* im Coulometer in g	Abnahme der Wolframanode in g	Stromausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	3	0·0315	0·0298	98·0	6·13	75—80°
2	50	0·0262	0·0250	99·0	6·06	82
3	70	0·0513	0·0425	85·8	—	80
4	165	0·0760	0·0160	21·8	—	75—80
5	1060	0·2130	0·0092	4·4	—	75—80
6	40	0·0380	0·0010	2·7	—	23
7	150	0·0285	0·0000	0·0	—	18
8	800	0·1585	0·0000	0·0	—	18

nur bei Stromdichte 6 sechswertig in Lösung ging, letzteres sogar noch bei Stromdichte 100. Allerdings ist daran zu erinnern, dass die Stromdichtebestimmung namentlich beim gesinterten Wolfram recht ungenau ist.

Bemerkenswert ist, dass die gesinterte Anode bei höherer Temperatur, wo sie sich aktiv verhielt, ein verändertes, braun-schwarzes Aussehen annahm, während sie sonst in passivem Zustande blank war. Doch schien eine Niederschlagsbildung irgend eines schwerlöslichen Oxydes nicht vorzuliegen, wogegen ja auch die völlige Aktivität spricht; eine Wägung der Anode nach beendeter Elektrolyse nach Abspülen mit destilliertem Wasser und eine zweite nach Behandlung mit heisser Kalilauge, die den etwaigen Niederschlag lösen sollte, liess keine Differenz erkennen. Es handelt sich hier wohl nur um ein Aufrauhen der Oberfläche bei dem Lösungsvorgange, wofür auch der Umstand spricht, dass das geschmolzene Wolfram diese Erscheinung nicht zeigte.

Da die Wolframsäure auch mit organischen Säuren komplexe Verbindungen liefert, wurde das Verhalten von Wolframanoden in Oxalsäurelösungen untersucht.

Der Einfluss der Temperatur und der Stromdichte machte sich in gleicher Weise geltend wie bei den Phosphorsäurelösungen. Bei Zimmertemperatur schwankten die Werte erheblich (Tabelle 5, Nr. 23—25). Selbst bei der niedern Stromdichte von 6 Milliampère zeigte ein anderes gesintertes Stück Wolfram im Gegensatz zu den angeführten Versuchen Stromausbeuten von nur 30—66%.

Ähnliche Beobachtungen haben Le Blanc und Levi[1]) bei der anodischen Auflösung des Nickels in Natriumacetatlösungen gemacht; die grössere oder kleinere Aktivität war dort völlig von der Vorbehandlung und der physikalischen Beschaffenheit der Oberfläche abhängig.

Erwähnt sei noch ein Versuch bei 60° und 40 Stromdichte: Das gesinterte Wolfram ging glatt in Lösung; danach wurde der Elektrolyt erkalten gelassen, ohne die Elektrode herauszunehmen, und die Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetzt: die Anode war passiv geworden.

Bei der Verwendung $^1/_1$-norm. Kalilauge als Elektrolyten erwiesen sich beide Wolframanoden in weiten Grenzen als aktiv. Nur bei sehr hohen Stromdichten, 800 und 1750 Milliampère pro qcm, gelang es, das geschmolzene Wolfram bei Zimmertemperatur teilweise passiv zu machen: die Ausbeute sank auf 73 bzw. 57%.

Schliesslich wurde noch eine Anzahl von Versuchen mit einer

[1]) Boltzmann, Festschrift 186 (1904).

Schwefelammoniumlösung angestellt, deren Resultate, die den mit Phosphorsäure- und Oxalsäurelösungen erhaltenen analog sind, Tabelle 7 enthält.

Tabelle 7.

Anode: Wolfram geschmolzen. Elektrolyt: $^1/_1$-norm. farbloses Schwefelammonium.

Nr.	Stromdichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. *Cu* im Coulometer in g	Abnahme der Wolframanode in g	Stromausbeute in °/₀ der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	9	0·0945	0·0927	101·8	5·89	Z.-Temp.
2	12	0·0088	0·0083	97·7	6·14	„
3	50	0·0370	0·0327	91·6	—	„
4	115	0·0920	0·0485	54·5	—	„
5	40	0·0270	0·0220	83·0	—	0°
6	47	0·0413	0·0388	97·5	6·15	78—80

Anoden- und Kathodenlauge wurden nach jedem Versuch erneuert. Die Anode behielt stets ihr blankes Aussehen[1]).

Übersieht man die mit phosphorsauren, oxalsauren und schwefelammoniumhaltigen Lösungen erhaltenen Resultate, bei denen lediglich durch Erhöhung der Stromdichte bzw. Erniedrigung der Temperatur ein Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand bewirkt wird, so kommt man zu demselben Schluss wie seinerzeit beim Nickel (loc. cit.): Anhaltspunkte für die Bildung einer schützenden Oxydschicht oder dergl., durch welche der anodische Angriff des Metalles mechanisch verhindert würde, sind nicht vorhanden; als einfachste Erklärung bietet sich die Annahme, dass es sich hier um ein Phänomen der Reaktionsgeschwindigkeit handelt. Die Bündigkeit dieses Schlusses wird noch durch folgenden Versuch gestützt, der mit geschmolzenem Wolfram und 3-norm. Phosphorsäure (ohne Diaphragma) ausgeführt und mit einer Messung des Potentialsprunges: Wolframanode—1-norm. Kalomelelektrode verbunden wurde.

Bei Anwendung einer Stromdichte von etwa 7 Milliampère pro qcm und einer Temperatur von 75—80° kann man das Wolfram nach Belieben aktiv oder passiv erhalten: aktiv, indem man beide Elektroden in die Lösung taucht und darauf den Strom schliesst; passiv, indem man zuerst die Kathode eintaucht und den Strom sodann durch das Eintauchen der Anode schliesst. Im letztern Falle ist die Stromdichte, solange nur ein Teil des Metalles in die Lösung taucht, höher, und diese Erhöhung während der kurzen Eintauchszeit genügt, um die Pas-

[1]) Der Erinnerung nach; die Aufzeichnungen über diesen Punkt waren unvollständig.

sivität zu bewirken. Man kann die Passivität auch dadurch hervorrufen, dass man die stromlos in die Lösung gebrachte Anode zuerst mit einer grössern Stromdichte behandelt, bei der Passivität eintritt, und sodann auf Stromdichte 7 heruntergeht: die Passivität bleibt erhalten. Unterbricht man den Strom nun für kurze Zeit und geht dann wieder zur Stromdichte 7 zurück, so ist Aktivierung eingetreten.

Irgend eine Änderung des Aussehens der Metalloberfläche beim Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt war nicht zu bemerken.

Dass dieser wechselseitige Übergang, wie zu erwarten, von einer starken Potentialänderung begleitet war, zeigte die Messung des Potentialsprunges der aktiven und der passiven mit der Stromdichte 7 bei 75—80° behandelten Anode unter sonst den gleichen Verhältnissen bei der Kombination mit der Kalomelelektrode: es ergab sich ein Unterschied von ca. 1·4 Volt.

Die Tatsache, dass unter denselben Bedingungen je nach der Vorbehandlung das Metall aktiv oder passiv ist, lässt sich nach der Deckschichtentheorie nur schwer deuten, namentlich wenn man die von dem einen von uns bei dem Studium des sogenannten Luckowschen Verfahrens gemachten Beobachtungen berücksichtigt, nach denen die einmal gebildete Schicht die Elektrode nur dann zu schützen vermag, wenn sie dauernd erneuert wird[1]).

[1]) Le Blanc und Bindschedler, Z. f. Elektroch. **8**, 263 (1902).

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität,
August 1908.

Eine bequeme Methode zur Messung von Dampfdichten.

Die Dissociation von hydratischer Schwefelsäure und von Stickstoffdioxyd.

Von

Max Bodenstein und **Massao Katayama.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

Gelegentlich einer Studie über den Zustand der hydratischen Schwefelsäure bei höhern Temperaturen, die Dr. Forbes im Nernstschen Institut ausführte, stellte sich das Bedürfnis heraus, den Zerfall des Schwefelsäuredampfes in Schwefeltrioxyd und Wasser messend zu verfolgen. Dampfdichtebestimmungen nach der Dumasschen Methode erwiesen sich als recht umständlich, und so versuchte Dr. Forbes auf Veranlassung des einen von uns, mit einem dem Manometer von Ladenburg und Lehmann[1]) nachgebildeten Instrument aus Quarzglas die Drucke zu ermitteln, die gewogene Mengen von Schwefelsäure in gemessenem Volumen bei bestimmter Temperatur hervorrufen — um so den Dissociationsgrad der Substanz festzustellen. Die Beobachtungen ergaben, dass das Instrument für den gedachten Zweck verwendbar ist, lieferten indes noch keine genauen Zahlenwerte, weil Dr. Forbes aus äussern Gründen die Untersuchung abbrechen musste. Sie ist dann von uns weitergeführt worden, wobei gleichzeitig, insbesondere um den Apparat kennen zu lernen, das Verhalten des Stickstoffdioxyds studiert wurde, und wir wollen über ihre Ergebnisse im folgenden berichten.

Der von uns verwendete Apparat ist in seinen wesentlichen Teilen in Fig. 1 in der Aufsicht dargestellt: ein Gefäss von Quarzglas von etwa 55 ccm Inhalt, in Verbindung mit dem Manometer, das aus einer flach gedrückten und stark gebogenen dünnwandigen Röhre besteht. Es arbeitet natürlich wie ein Bourdon-Manometer, krümmt sich stärker, wenn der Druck aussen grösser wird als innen, und streckt sich im umgekehrten Falle. Die Manometer, die uns Heräus-Hanau lieferte bestanden in etwa $^3/_4$ eines Kreises von ungefähr 5 cm Durchmesser, bei

---

[1]) Ber. d. D. physik. Ges. **4**, 20 (1906).

einem Querschnitt von etwa $^1/_2$ mal 6 mm. Um ihre Empfindlichkeit zu erhöhen, haben wir sie meist zu einer Spirale von $1^1/_2$ Kreisumfängen aufgewunden, haben dann an das bewegliche Ende der Spirale einen sich verjüngenden Quarzfaden von 30—35 cm Länge angeschmolzen und

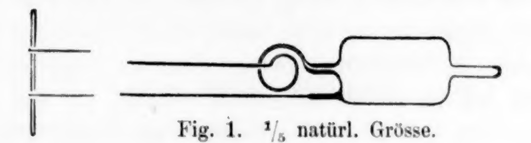


Fig. 1. $^1/_5$ natürl. Grösse.

nun die Bewegungen seiner Spitze gegenüber der eines am Gefässkörper fest angebrachten analogen Fadens mit einem Fernrohr vor einer Millimeterskala gemessen, vor der die Spitzen, auf 1 cm Länge nach abwärts gebogen, frei spielten.

Natürlich schwankte die Empfindlichkeit der Instrumente stark mit dem verwendeten einzelnen Exemplar; aber für ein gegebenes Stück war die Beziehung zwischen Druck und Spitzenabstand sehr einfach. Die nötigen Eichungen wurden mit Luft und parallel geschaltetem Quecksilbermanometer ausgeführt und ergaben, dass die Instrumente bei allmählichen Druckänderungen frei sind von elastischen Nachwirkungen — die allerdings bei plötzlichen Übergängen von Atmosphärendruck zu Vakuum und umgekehrt auftreten und bis 3 mm Quecksilber betragen können, wie bei einer andern Untersuchung festgestellt wurde —, dass sie frei sind von thermischen Nachwirkungen, und dass die Beziehung zwischen Spitzenabstand und Druckdifferenz eine vollkommene Proportionalität ist.

Der Hauptvorteil dieser Manometer liegt nun abgesehen davon, dass sie auch für Substanzen brauchbar sind, welche Quecksilber angreifen, darin, dass sie bei dem hohen Erweichungspunkt des Quarzglases zusammen mit dem die Substanz enthaltenden Gefäss auf die hohen Reaktionstemperaturen erwärmt werden können, wodurch schädliche Räume von niederer Temperatur und Herausdestillieren der Substanz vermieden werden. Davon machten wir natürlich Gebrauch, indem unser ganzer Apparat im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Wie das im einzelnen geschah, soll später geschildert werden, hier sei es nur erwähnt, um hervorzuheben, dass die Angaben der Manometer mit der Temperatur sich änderten, nicht stark, aber bei den grossen auftretenden Temperaturdifferenzen immerhin in nicht zu vernachlässigendem Masse, und zwar einmal insofern als der Nullabstand der Nadeln — den sie bei Gleichheit des innern und äussern Druckes zeigen — ein wenig

wechselt, und dann deswegen, weil die Empfindlichkeit ebenfalls variiert und zwar mit steigender Temperatur um ein Geringes abnimmt.

Sonach waren jedesmal eine Reihe von Eichungen bei verschiedenen Temperaturen erforderlich, um ein Instrument kennen zu lernen — und da die Instrumente recht zerbrechlich sind und deswegen ab und zu ersetzt werden mussten, so haben diese Eichungen ziemlich viel Arbeit gemacht. Es erscheint unnötig, diese im einzelnen mitzuteilen, nur eine Serie soll im Detail aufgeführt werden, um die Abhängigkeit der Manometer von den einzelnen Faktoren zu illustrieren.

Tabelle 1 gibt die Eichungen unseres empfindlichsten Manometers — dessen Ausschlag für eine Atmosphäre etwa 30 mm betrug. Unter A steht der beobachtete Abstand, unter ΔP der Druckunterschied gegen den äussern Druck und unter $A_{ber.}$ der nach der für jede Temperatur mitgeteilten Interpolationsformel berechnete Abstand.

Tabelle 1.

Temp. = 20°	$A = 30.07 + \Delta P/28.05$		Temp. = 362°	$A = 30.31 + \Delta P/29.52$	
ΔP	A gef.	A ber.	ΔP	A gef.	A ber.
+ 688·5	54·62	54·61	+ 661·0	52·74	52·70
+ 545·0	49·51	49·50	+ 467·5	46·14	46·15
+ 392·5	44·09	44·06	+ 156·0	35·59	35·59
+ 228·0	38·23	38·19	0	30·30	30·31
0	30·03	30·07	— 195·0	23·76	23·70
— 265·6	20·60	20·61	— 509·5	13·06	13·05
— 470·0	13·30	13·32	— 733·5	5·50	5·46
— 700·5	5·13	5·09			
Temp. = 165°	$A = 30.17 + \Delta P/28.68$		Temp. = 563°	$A = 30.48 + \Delta P/29.82$	
+ 604·3	53·00	52·98	+ 704·0	54·04	54·09
+ 472·0	46·64	46·63	+ 476·0	46·45	46·44
+ 290·8	40·30	40·31	+ 241·0	38·60	38·56
+ 126·0	34·59	34·56	0	30·50	30·48
0	30·17	30·17	— 225·0	22·93	22·93
— 268·5	20·85	20·81			
— 501·0	12·75	12·70			
— 720·5	5·08	5·05			

Die Tabelle zeigt, dass für jede Temperatur der beobachtete Abstand vom Nullabstand um einen der Druckdifferenz proportionalen Betrag abweicht:

$$A = A_0 + E . \Delta P$$

— E die Empfindlichkeit, der Ausschlag pro mm Hg — woraus dann natürlich anderseits die Druckdifferenz berechnet werden kann:

$$\Delta P = \frac{A - A_0}{E}.$$

Mit der Temperatur ändert sich nun sowohl A_0 wie E. Für die erste Änderung genügt eine lineare Beziehung:

$$A_0 = a + b \,.\, \Theta,$$

im speziellen Falle:

$$A_0 = 30{\cdot}04 + 0{\cdot}0008\, \Theta,$$

für die letztere eine logarithmische:

$$\log 1/E = m - n \,.\, T^{-1/2}$$

mit den Konstanten $m = 1{\cdot}5104$ und $n = 1{\cdot}12$, wie die Tabelle 2 erkennen lässt.

Tabelle 2.

$A_0 = 30{\cdot}04 + 0{\cdot}0008\, \Theta$. $\log 1/E = 1{\cdot}5104 - 1{\cdot}12 \,.\, T^{-1/2}$.

Θ	A_0 gef.	A_0 ber.	$1/E$ gef.	$1/E$ ber.
20	30·07	30·06	28·05	28·03
165	30·17	30·17	28·68	28·82
362	30·31	30·33	29·52	29·43
563	30·48	30·49	29·82	29·82

Nun haben wir ausser diesem Manometer — Nr. 2 — noch zwei andere benutzt — Nr. 1 und Nr. 3[1]) — und an jedes sind öfters neue Zeiger angesetzt worden, die bei ihrer Länge dem Zerbrechen sehr ausgesetzt sind. Dies Auswechseln der Nadeln ändert aber nur den Nullabstand und die Empfindlichkeit, nicht deren Veränderlichkeit mit der Temperatur, also nur die Grössen a und m der beiden Gleichungen, nicht b und n. Von einem Manometer zum andern variieren aber auch diese, ja die Abhängigkeit des Nullabstandes von der Temperatur zeigte sich sogar dem Sinne nach abweichend beim Manometer 1, er fiel mit steigender Temperatur nach:

$$A_0 = a + c \,.\, T^{-1/2},$$

wo a je nach den benutzten Spitzen 17·67 bis 30·17 betrug, während c stets $= 20$ war. Dass aber auch diese abweichende Gleichung die Änderungen gut wiedergibt, mag Tabelle 3 zeigen.

[1]) Es mag erwähnt werden, dass das Manometer 3 durch Reparatur von 2 entstanden war; 2 hatte durch den regulären Gebrauch wegen seiner enorm dünnen Wand einen Sprung bekommen, dessen Auffindung nach vieler Mühe gelang. Dieser Sprung, in vielleicht 0·05 mm dickem Quarzglas konnte durch Aufschmieren von Quarz geschlossen werden — ein Beweis, wie viel leichter die Behandlung des Quarzglases ist (natürlich abgesehen von der nötigen höhern Temperatur) als die des gewöhnlichen Glases, weil es nie bei Temperaturdifferenzen springt.

Tabelle 3.

$A_0 = 22{\cdot}25 + 20/T^{1/2}$. $\log 1/E = 1{\cdot}7507 - T^{-1/2}$.

θ	A_0 gef.	A_0 ber.	$1/E$ gef.	$1/E$ ber.
20	23·44	23·42	49·25	49·23
126	23·23	23·25	50·00	50·20
375	23·01	23·03	51·75	51·46
608	22·94	22·92	52·03	52·14

In den Tabellen ist nun die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Grössen nicht immer die denkbar beste, und es erscheint durchaus möglich, an Stelle der einfachen Interpolationsformeln kompliziertere einzuführen, die den Zusammenhang zwischen Nullabstand und Temperatur, Empfindlichkeit und Temperatur und zwischen Ausschlag und Druckdifferenz noch besser wiedergeben würden. Aber das ist unnötig, weil die Grösse dieser Abweichungen übertroffen wird von den einzelnen Beobachtungsfehlern. Dabei haben diese ihren Grund nicht in der Ungenauigkeit der Längenmessung, bei der 1 mm durch eine Okularskala in $^1/_{10}$ mm geteilt wurde und $^1/_4$ von diesen Teilen noch mit Sicherheit geschätzt werden konnte. Das entsprach 1·2 bis 0·8 mm *Hg*, und diese Genauigkeit hätte mit Leichtigkeit noch erhöht werden können. Es stellte sich vielmehr heraus, dass die Angaben der Manometer in viel höherm Masse, als erwartet war, von geringen Änderungen in der Lage des ganzen Apparates abhingen, die der Schwere einen wechselnden Einfluss auf die langen Zeigernadeln gewährten. Etwas war hierauf bei dem Aufbau der ganzen Anordnung Rücksicht genommen — wie man aus der weiter unten folgenden Beschreibung derselben entnehmen kann — doch genügte das nur, um diese zufälligen Einflüsse soweit zu reduzieren, dass Fehler von 2 mm *Hg* im allgemeinen nicht mehr auftraten, wenn auch in ganz seltenen Fällen sogar solche von 4 mm vorgekommen sind. Es ist zweifellos, dass bei nochmaliger Zusammenstellung der Apparatur auch diese Fehler sehr erheblich eingeschränkt werden können — doch hätte es nicht gelohnt die Untersuchung deswegen zu wiederholen.

Tabelle 4.

Manometer 1. $A_0 = 22{\cdot}25 + 20/T^{1/2}$. $\log 1/E = 1{\cdot}7507 - T^{-1/2}$.

θ	A_0	A	$\log 1/E$	ΔP	B	P	P/T
17	23·42	15·50	1·6920	— 389·7	757·7	368·0	1·269
170	23·20	19·16	1·7032	— 204·0	763·4	559·4	1·263
401	23·02	24·66	1·7122	+ 84·5	763·7	848·2	1·258
567	22·94	28·53	1·7162	+ 290·8	764·4	1055·3	1·256

Zur Kontrolle der Eichungen und der ganzen Anordnung wurde unser Apparat einige Male mit trockner Luft gefüllt, zugeschmolzen und als Luftthermometer beobachtet. Eine solche Reihe ergab z. B. die Tabelle 4.

Mit der in der letzten Messung zum Ausdruck kommenden Beanspruchung ist nun aber überraschenderweise die Grenze der Verwendbarkeit des Apparates erreicht: gegen 600° kann man noch mit $^1/_2$ Atmosphäre Überdruck die dünnwandigen Manometer lange erhitzen, ohne dass sie deformiert werden, darüber hinaus ist das nicht mehr der Fall. Als mit der gleichen Füllung einen Nachmittag lang auf 660° erhitzt wurde, war das Manometer bei der Rückkehr zur Zimmertemperatur um einen Betrag gedehnt worden, der 0·3 mm der Skala = etwa 16 mm *Hg* entsprach, und nach wiederholter gleich hoher Erwärmung während eines Tages hatte es nochmals um 0·6 mm Skala = ca. 30 mm *Hg* nachgegeben — und diese Änderungen waren dauernde, sie gingen nicht zurück.

Nun hatten wir die Untersuchung der Reaktion $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$ zur Prüfung des Apparates in Angriff genommen, in der Erwartung durch Erhitzen auf über 600° einen praktisch vollständigen Zerfall des Dioxydes und dadurch eine bequeme Feststellung der Gesamtmenge des eingeführten Gases erreichen zu können. Um nun auch bei diesen hohen Temperaturen das sonst so brauchbare Manometer verwenden zu können, haben wir einen Apparat konstruiert, bei dem das Manometer in einem zweiten Quarzgefäss eingeschlossen ist, in dem der Luftdruck unter gleichzeitiger Messung an einem Quecksilbermanometer variiert werden kann, so dass das Quarzglasinstrument ohne Beanspruchung durch irgend welche erhebliche Druckdifferenzen als Nullinstrument gebraucht wird — in gleicher Weise wie Johnson[1]) sein Glasmanometer zur Messung der Dampfdrucke der Ammoniumhaloide benutzt hat. Einen solchen Apparat hatten die Quarzglaskünstler der Firma Heräus anscheinend ohne Schwierigkeiten geblasen — aber dem Posttransport war er nicht gewachsen, seine Wiederherstellung und das nötige persönliche Abholen von Hanau erforderte etliche Zeit, und so sind auch von den inzwischen zurückgestellten Stickstoffdioxydmessungen einige Serien mit dem einfachen Apparat ausgeführt worden.

Die kompensierte Anordnung zeigt nun Fig. 2 im Vertikalschnitt.

Hier ist A das die Substanz haltende Gefäss, in das bei B das Thermometer eingeführt werden kann, C das Manometer, von der Hülle

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 457 (1908).

D umgeben, deren 30 cm langen Rohransatz der wassergekühlte Metallkopf *E* abschliesst. Durch die mit Gummidichtungen aufgeschraubte plane Glasplatte *G* kann das Einspielen der beweglichen Spitze gegenüber einer am Ende des Rohres angeschmolzenen Marke (beide mit Flusssäure spitz geätzt) mit dem Mikroskop beobachtet werden, und durch das Rohr *F* kommuniziert die Hülle mit dem äussern System, in dem der Luftdruck variiert und am Quecksilbermanometer gemessen

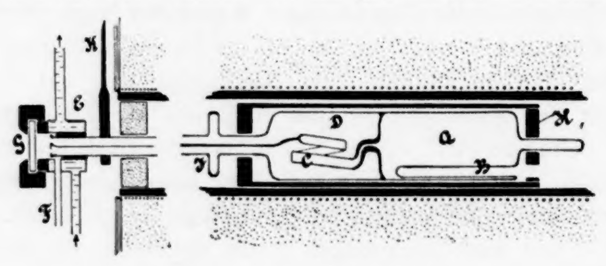


Fig. 2. $^1/_5$ natürl. Grösse.

werden kann. Die beiden Tuben *I*, die erst nach Fertigstellung des Ganzen zugeschmolzen wurden, dienten dazu, durch eine feine hindurchstreichende Knallgasflamme den langen Zeiger so zu biegen, dass er bei horizontalem Apparat frei im Rohr schwebte, und der in einen 20 cm langen Zeiger auslaufende, aussen aufgeschraubte Messingstreifen *K* bezweckte, durch Einstellen auf eine feste Marke der Drehungsebene des Manometers eine bestimmte Ebene, möglichst nahe gleich der horizontalen zu geben, da von dieser in hohem Masse die Angaben abhingen.

Bei diesem kompensierten Manometer kommt natürlich die Änderung der Empfindlichkeit mit der Temperatur nicht in Betracht; dass der Nullpunkt konstant bleibt, wenn der Druck — natürlich innen und aussen in gleicher Weise, wechselt, wurde durch besondere Versuche erwiesen, dass er mit der Temperatur variiert, war nach den Beobachtungen des Nullabstandes am einfachen Manometer zu erwarten und wurde auch in geringem Umfange konstatiert. Der Zeiger spielte ein, wenn ein mit dem Innenraum des Manometers kommunizierendes Quecksilbermanometer bei Θ^0C m mm weniger Druck anzeigt, als das mit der Hülle verbundene Vergleichsinstrument:

Θ	m	m ber. = 0·01 Θ
34	0	0·3
193	0	1·9
373	3	3·7
517	5	5·2
685	8	6·8
28	1	0·3

0·01 . Θ mm sind daher von den Angaben des Quecksilbermanometers bei den Messungen abgezogen.

Dies kompensierte Manometer ist bis 700° mit bestem Erfolg benutzt worden und dürfte zweifellos noch höher hinauf brauchbar sein. Seine Angaben sind auf etwa 1 mm *Hg* genau, ist es einmal montiert, bequem in der Handhabung und, weil die empfindlichen Teile von massiveren umschlossen sind, auch nicht allzu zerbrechlich. Voraussetzung für die Verlässlichkeit seiner Angaben ist allerdings, wie bei dem einfachen Instrument, dass es immer wieder in die gleiche gut definierte Stellung gebracht wird. Um das zu erzielen, wurde das Quarzglasgefäss in eine dickwandige zylindrische Nickelbüchse (*H* in Fig. 2) eingeführt, durch deren Stirnwände seine engen Rohre hindurchführten, wobei das kurze zugeschmolzene leicht auf der entsprechenden Bohrung auflag[1]). Die Büchse hatte aussen zwei eingehobelte Längskehlen, und diese glitten auf Schienen, die das elektrisch geheizte Nickelrohr der Länge nach durchzogen. Der das letztere umschliessende und tragende Asbestkasten war in seiner Stellung fixiert, und der aus ihm herausragende Metallkopf des Apparates wurde auf ein passendes neben dem Ofen befestigtes Stativ aufgelegt. Nun war das System nur noch um seine Achse drehbar, und der Zeiger *K* stellte es auch in dieser Hinsicht fest.

In ähnlicher Weise war auch der einfache Apparat — mit dem nicht kompensierten Manometer — montiert, nur wurde ihm seine definierte Stellung ausschliesslich durch die Nickelbüchse gegeben, innerhalb deren er durch drei in die Stirnflächen eingreifende Spitzen gehalten wurde, während durch einen Schlitz in einer der Stirnwände die beiden Zeigernadeln herausragten.

Die örtliche Temperaturkonstanz war gewährleistet durch die dickwandige Nickelbüchse, die den ganzen Apparat umschloss, durch Anwendung eines 50 cm langen elektrischen Ofens, dessen Heizwindungen an den Enden auf je 10 cm Länge doppelt so dicht lagen wie in der Mitte, und durch Schamottediaphragmen, die den Innenraum des Ofens in mehrere Einzelkammern teilten. Die zeitliche Temperaturkonstanz war bei den untersuchten Reaktionen, die ihre Gleichgewichte praktisch momentan einstellen, von untergeordneter Bedeutung.

Die Messung der Temperatur geschah mit dem Platinwiderstandsthermometer von Heräus, und zwar mit zwei Exemplaren desselben, einem mit ziemlich dicken Zuleitungen von Silberdraht, dessen Wider-

[1]) Diese Unterstützung ist noch nicht das Ideal von Definiertheit und wäre bei weiterer Benutzung zu verbessern.

standsänderungen vernachlässigt werden konnten, und einem zweiten mit Zuleitungen von etwa 0·8 mm dickem Platindraht, dessen Widerstand durch eine parallel gelegte Schleife desselben Drahtes — wie bei den Thermometern der Scientific Instrument Company in Cambridge — in der Wheatstoneschen Brückenanordnung kompensiert wurde. Die Thermometer wurden in die Quarzgefässe selbst eingeführt — bei *B* in Fig. 2; in Fig. 1 ist das entsprechende Rohr nicht gezeichnet —, ihre Angaben wurden kontrolliert durch Eichung bei 0°, 100° (Wasser), 302° (Diphenylamin), 444·5° (Schwefel, natürlich alle mit entsprechenden Korrekturen für den Barometerstand) und 630·5° (schmelzendes Antimon). Sie haben sich im ganzen gut bewährt; die Messung ist eine sehr bequeme und genaue; wesentlich ist, dass sie von Zeit zu Zeit geeicht werden, weil die Widerstandsänderung nicht genau der von Heräus beigegebenen Gleichung (der für reinstes Platin nach Holborn) folgt, und nicht sehr angenehm ist es, dass die Instrumente auch bei sorgfältiger Handhabung ziemlich zerbrechlich sind, besonders an der Stelle, wo der dünne Platinfaden an die Zuleitungen angesetzt ist.

Dissociation der hydratischen Schwefelsäure.

In diesem Apparat haben wir nun die Dissociation von hydratischer Schwefelsäure und von Stickstoffdioxyd untersucht, erstere ausschliesslich mit dem einfachen Manometer, letztere zunächst ebenso — Reihe 1 und 2 — später mit dem kompensierten — Reihe 3 bis 5. Für die Untersuchung der Schwefelsäure wurde die gewöhnliche reine Schwefelsäure des Laboratoriums benutzt, die nötigenfalls durch Eindestillieren von etwas Anhydrid hochprozentig gemacht worden war. Einige Zentigramme wurden in eine winzige Pipette von Quarzglas aufgenommen, auf einer höchst empfindlichen Wage gewogen und mit der Pipette in das Reaktionsgefäss eingeführt, das nach gründlichem Evakuieren mit der Quecksilberpumpe abgeschmolzen wurde. Die Wägung ergab natürlich die Summe von H_2SO_4 und H_2O; eine Analyse der Säure mit auf Bernsteinsäure eingestelltem Baryt gab den Gehalt, und zwar wurde diese Analyse ausgeführt einmal, indem die Probenahme in möglichst gleicher Weise, mit einem analogen Quarzpipettchen erfolgte wie die Wägung für den Versuch (a) und anderseits an einer grössern und dann auf 250 ccm verdünnten Quantität (b). Die benutzten Säuren enthielten:

Reihe	1	2	3 und 4	5—7
a.	94·42	94·46	85·17	100·75 % H_2SO_4
b.	94·38	94·52	85·12	100·36 % „
Mittel	94·40	94·49	85·15	100·5 % H_2SO_4

Diese Daten lieferten die absoluten Mengen der eingeführten Substanzen. Das Volumen des Gefässes wurde anfangs durch nachheriges Auswägen mit Wasser bestimmt. Später wurde an dem Füllrohr eine Marke angebracht, das Volumen bis zu dieser ausgewogen und von der Marke bis zur Abschmelzstelle geschätzt; der erste Teil betrug 55·40 ccm, der zweite in maximo 0·4 ccm, also bei einer Genauigkeit der Schätzung von 10 % war der Gesamtwert auf 1 ‰ genau bestimmt. Eine Korrektur wegen der thermischen Ausdehnung wurde nicht angebracht — sie würde bei dem winzigen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzglases (0·05 mm auf 1 m und 100°) bei 700° noch nicht 1 ‰ des Volumens betragen.

Erhitzt man die so beschickten Gefässe, so steigt der Druck zuerst nur unmerklich an, dann sehr plötzlich im Gebiet, wo der Dampfdruck der Schwefelsäure erheblich zu werden beginnt. Gleichzeitig beginnt aber auch schon die Dissociation — die Kurven haben daher nur eine ganz zufällige Bedeutung (und sollen im folgenden nicht mitgeteilt werden), so lange nicht alle Flüssigkeit verdampft ist. Ist das aber der Fall, so erhalten wir aus Druck und Temperatur die Zahl der wirklich pro Liter vorhandenen Mole, aus Gewicht und Prozentgehalt und aus dem Volumen erhalten wir dieselbe Grösse unter der Voraussetzung des Ausbleibens der Dissociation, und der Überschuss der erstern über die letztere gibt die Zahl der durch den Zerfall gebildeten Mole.

Die im folgenden aufgeführten Tabellen enthalten nun das Material der Messungen der sieben Versuchsserien, von denen die erste und zweite mit 94·4 %iger Säure, die dritte und vierte mit 85·15 %iger und die fünfte bis siebente mit 100·5 %iger, jedesmal mit wechselnden absoluten Mengen der Säuren, ausgeführt wurden. Sie bringen unter Θ die Temperatur in Celsiusgraden, unter A den beobachteten Nadelabstand und unter B den Barometerstand. Diese beiden Data liefern im Verein mit der in der Überschrift stehenden Eichungsgleichungen den Gesamtdruck, dem nach:

$$C = \frac{273 . P}{22{\cdot}42 . T . 760}$$

die Gesamtkonzentration in Molen pro Liter entspricht. Die aus den Füllungsbedingungen berechnete C_0 von dieser C abgezogen gibt bei Überschuss von H_2O (94 und 85 % Säure) die Konzentration von SO_3, im Falle des Überschusses von SO_3 (100·5 % Säure) die von H_2O, und aus diesen Daten berechnen sich dann in selbstverständlicher Weise die Konzentrationen der beiden andern Stoffe, H_2O und H_2SO_4, bzw. SO_3

und H_2SO_4. In den Tabellen sind die Konzentrationen mit 10^5 multipliziert angegeben, zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{[H_2O].[SO_3]}{[H_2SO_4]},$$

deren Logarithmus die vorletzte Kolumne enthält, sind die Konzentrationen natürlich ohne diesen Faktor verwendet worden. Die letzte Kolumne gibt schliesslich noch das Reziproke der absoluten Temperatur, einen Wert, der für die graphische Darstellung besonders bequem ist.

Tabelle 5.

Reihe 1.

0·0341 g Säure von 94·40 % in 56·16 ccm.

$C_0 = 773 = 0{\cdot}00584$ Mole H_2SO_4 + 0·00189 Mole H_2O pro Liter.

$A_0 = 24{\cdot}68 + 20 . T^{-1/2}$. $\log 1/E = 1{\cdot}7507 - T^{-1/2}$.

Θ	A	B	P	C	SO_3	H_2O	H_2SO_4	$\log K$	$1/T$
468	22·61	755	610	1320	547	736	37	0·046—1	0·001350
452	22·41	749	593	1312	539	728	45	0·940—2	0·001379
409	21·25	749	532	1250	477	666	107	0·473—2	0·001466
380	20·35	749	486	1193	420	609	164	0·193—2	0·001531
348	19·25	749	428	1105	332	521	252	0·836—3	0·001610

Tabelle 6.

Reihe 2.

0·0468 g Säure von 94·49 % in 55·76 ccm.

$C_0 = 1065 = 0{\cdot}00809$ Mole H_2SO_4 + 0·00257 Mole H_2O pro Liter.

$A_0 = 30{\cdot}04 + 0{\cdot}0008\ \Theta$. $\log 1/E = 1{\cdot}5118 - 1{\cdot}12 . T^{-1/2}$.

Θ	A	B	P	C	SO_3	H_2O	H_2SO_4	$\log K$	$1/T$
373	25·58	761	621	1541	476	733	333	0·020—2	0·001549
387	26·93	761	660	1604	539	796	270	0·201—2	0·001515
391	27·37	760	673	1625	560	817	249	0·264—2	0·001507
420	29·41	760	732	1694	629	886	180	0·491—2	0·001443
435	30·81	760	773	1751	686	943	123	0·721—2	0·001412
458	32·38	759	818	1794	729	986	80	0·953—2	0·001367
483	33·75	759	857	1818	753	1010	56	0·133—1	0·001323

Tabelle 7.

Reihe 3.

0·0603 g Säure von 85·15 % in 55·60 ccm.

$C_0 = 1834 = 0{\cdot}00893$ Mole H_2SO_4 + 0·00941 Mole H_2O pro Liter.

$A_0 = 41{\cdot}26 + 0{\cdot}001\ \Theta$. $\log 1/E = 1{\cdot}5211 - 1{\cdot}12 . T^{-1/2}$.

Θ	A	B	P	C	SO_3	H_2O	H_2SO_4	$\log K$	$1/T$
340	43·35	762	814	2128	294	1187	647	0·732—3	0·001631
354	45·24	761	870	2221	387	1280	554	0·951—3	0·001595
366	46·49	761	906	2272	438	1331	503	0·064—2	0·001564
379	48·00	761	951	2338	504	1397	437	0·207—2	0·001533
394	49·96	760	1009	2425	591	1484	350	0·398—2	0·001499

Θ	A	C	O	C	SO_3	H_2O	H_2SO_4	$\log K$	$1/T$
420	52·80	759	1094	2529	695	1587	246	0·652—2	0·001443
456	56·47	759	1204	2648	814	1707	127	0·039—1	0·001372
387	49·30	759	988	2388	554	1447	387	0·316—2	0·001515
370	47·15	759	924	2300	466	1359	475	0·125—2	0·001555

Tabelle 8.

Reihe 4.

0·0360 g Säure von 85·05 % in 55·60 ccm.

$C_0 = 1098 = 0{\cdot}00561$ Mole $H_2SO_4 + 0{\cdot}00537$ Mole H_2O pro Liter.

$A_0 = 40{\cdot}92 + 0{\cdot}001\,\Theta$. $\log 1/E = 1{\cdot}5163 - 1{\cdot}12\,.\,T^{-1/2}$.

Θ	A	C	O	C	SO_3	H_2O	H_2SO_4	$\log K$	$1/T$
325	32·08	751	480	1290	192	729	369	0·579—3	0·001672
349	33·77	751	529	1364	266	803	295	0·860—3	0·001608
362	34·94	751	563	1421	323	860	238	0·067—2	0·001575
395	37·15	751	627	1508	410	947	151	0·410—2	0·001497
428	39·19	754	690	1578	480	1017	81	0·780—2	0·001427
444	40·07	754	716	1601	503	1040	58	0·955—2	0·001395
409	38·18	754	663	1558	460	997	101	0·657—2	0·001466
323	31·97	758	484	1302	204	741	357	0·627—3	0·001678

Tabelle 9.

Reihe 5.

0·0398 g Säure von 100·5 % in 55·68 ccm.

$C_0 = 730 = 0{\cdot}00710$ Mole $H_2SO_4 + 0{\cdot}00020$ Mole SO_3 pro Liter.

$A_0 = 40{\cdot}92 + 0{\cdot}001\,\Theta$. $\log 1/T = 1{\cdot}5163 - 1{\cdot}12\,.\,T^{-1/2}$.

Θ	A	C	O	C	SO_3	H_2O	H_2SO_4	$\log K$	$1/T$
337	30·16	761	425	1117	387	407	323	0·688—3	0·001639
362	31·80	761	480	1212	482	502	228	0·026—2	0·001575
380	33·06	761	517	1269	539	559	171	0·246—2	0·001531
407	34·65	761	563	1327	597	617	113	0·513—2	0·001471
437	36·22	763	609	1375	645	665	65	0·820—2	0·001408
474	37·93	762	659	1415	685	705	25	0·286—1	0·001339
434	36·12	761	605	1372	642	662	68	0·796—2	0·001415
382	33·28	759	521	1275	545	565	165	0·271—2	0·001527

Tabelle 10.

Reihe 6.

0·0502 g Säure von 100·5 % in 55·67 ccm.

$C_0 = 924 = 0{\cdot}00899$ Mole $H_2SO_4 + 0{\cdot}00025$ Mole SO_3 pro Liter.

$A_0 = 40{\cdot}92 + 0{\cdot}001\,\Theta$. $\log 1/E = 1{\cdot}5163 - 1{\cdot}12\,.\,T^{-1/2}$.

Θ	A	C	O	C	SO_3	H_2O	H_2SO_4	$\log K$	$1/T$
360	34·81	762	571	1446	522	547	377	0·878—3	0·001580
380	36·60	762	622	1527	603	628	296	0·107—2	0·001531
415	39·12	761	695	1620	696	721	203	0·393—2	0·001453
438	40·85	761	746	1682	758	783	141	0·625—2	0·001406
477	43·13	761	812	1736	812	837	87	0·893—2	0·001333
438	40·93	759	746	1682	758	783	141	0·625—2	0·001406
384	36·87	758	627	1530	606	631	292	0·217—2	0·001522
356	34·74	758	564	1437	513	538	385	0·855—3	0·001590

Tabelle 11.

Reihe 7.

0·06016 g Säure von 100·4 % in 55·75 ccm.

$C_0 = 1195 = 0·01081$ Mole $H_2SO_4 + 0·00024$ Mole SO_3 pro Liter.

$A_0 = 40·92 + 0·001\ \Theta$. $\log 1/E = 1·5163 - 1·12 . T^{-1/2}$.

Θ	A	B	P	C	SO_3	H_2O	H_2SO_4	$\log K$	$1/T$
338	36·06	756	602	1580	475	499	606	0·592—3	0·001637
356	38·01	756	659	1686	575	599	506	0·834—3	0·001590
374	39·84	755	712	1765	660	684	421	0·030—2	0·001546
387	41·04	755	747	1815	710	734	371	0·148—2	0·001515
416	44·04	755	835	1943	838	862	243	0·473—2	0·001451
441	45·92	754	890	1999	894	918	187	0·642—2	0·001401
416	44·04	754	835	1943	838	862	243	0·473—2	0·001451
385	41·09	754	747	1820	715	739	366	0·159—2	0·001520
364	39·01	753	686	1727	622	646	459	0·942—3	0·001570

Bei den Berechnungen der Tabellen ist vorausgesetzt worden, dass der untersuchte Vorgang der einzige ist, der stattfindet, während eine gleichzeitige Dissociation des Trioxydes — $2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2$ — gar nicht ausgeschlossen ist. Eine Berechnung der etwa durch diese bedingten Störungen ergibt, dass die dieser Reaktion zu verdankende Druckzunahme im ungünstigsten Falle 1 % des gesamten Druckes ausmacht, was allerdings ein schon durchaus nicht mehr zu vernachlässigender Betrag wäre. Aber diese Störung bleibt vollkommen aus, wenn man nicht die Erhitzungen bei den höchsten Temperaturen unnötig ausdehnt; tut man dies und kühlt dann im gewöhnlichem Tempo ab, so erhält man nicht die bei aufsteigender Temperatur beobachteten Drucke wieder, sondern solche, die erstens höher sind als jene, die zweitens auch nach Kondensation der Schwefelsäure nicht verschwinden, und die drittens zu abweichenden Werten für die Konstanten des untersuchten Dissociationsvorganges führen: am Fehlen dieser drei Kriterien kann man mit Sicherheit erkennen, dass bei den gewöhnlichen Erhitzungszeiten der Zerfall des Trioxydes nicht in merklichem Umfange eingetreten ist.

Ein Vergleich der sieben Reihen ist nun, da die Temperaturen nicht immer wieder die gleichen sind, nur durch graphische Darstellung möglich, die in der Fig. 3 gegeben ist. In dieser sind die Resultate der Reihen 1 und 2, 3 und 4, 5 bis 7 je miteinander vereinigt, und in jede Gruppe ist eine Kurve eingezeichnet, die, in sogleich zu erläuternder Weise berechnet, die Resultate am besten wiedergibt. Die Zeichnung lässt erkennen, dass die Abweichungen der beobachteten Werte nicht sowohl in den Unregelmässigkeiten der Einzelmessungen liegen (die allerdings auch, besonders bei Reihe 6, oft recht erhebliche

Beträge annehmen), sondern dass vielmehr jede Reihe Werte von $\log K$ liefert, die bei gleicher Neigung gegen die Abszisse einen annähernd konstanten Abstand von der Normalkurve haben, die also auf Fehlern beruhen müssen, welche die gesamte Reihe beeinflussen. Und diese Fehler liegen zweifellos in der Dosierung der verwendeten Mengen von

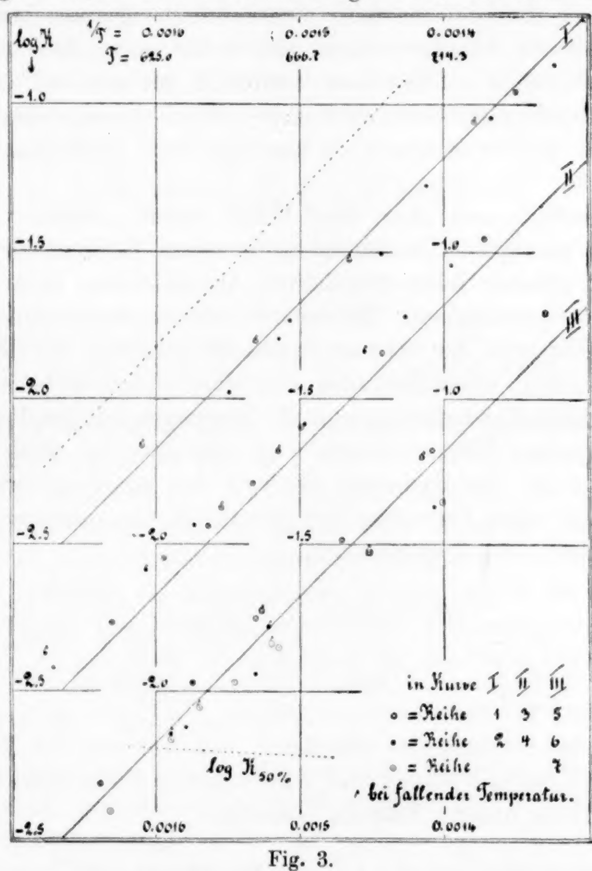


Fig. 3.

H_2SO_4 und H_2O, in der Ungenauigkeit der Wägung und der Analyse der eingeführten Schwefelsäure. Eine Fehlerrechnung, die einen Wägefehler von 0·1 mg, einen Fehler des Volumens von 0·05 ccm und einen Fehler der Analyse von 0·5 %[1]) annimmt, führt zu dem Resultat, dass die Idealkonzentration C_0 im ungünstigen Falle einen Fehler von $\pm 2{\cdot}6\%$

[1]) Der natürlich nicht auf die eigentliche Analyse zurückzuführen ist, sondern auf Wasseranziehung beim Wägen und deshalb auch nicht vermieden worden wäre, wenn man die exakten Leitfähigkeitsbestimmungen von Lichty (Journ. Amer. Chem. Soc. **30** **1834**) schon hätte zur Analyse verwenden können.

aufweisen kann, was in den Konstanten bei hälftiger Dissociation schon 21 % ausmacht.

Es wäre daher im höchsten Masse erwünscht gewesen, eine Bestimmung der eingeführten Gesamtmengen zu haben, die auf direkten Druckmessungen beruhte in einem solchen Temperaturgebiet, wo infolge vollkommenen Zerfalles die Gase eine definierte Zusammensetzung besässen. Aber ein derartiges Gebiet gibt es für unsern Fall leider nicht: wo die Dissociation des Hydrates vollständig ist, setzt die des Anhydrides mit unbekannter Geschwindigkeit und mit unbekannten Beträgen ein, so dass auf Druckmessungen hier gar keine Analysenmethode zu gründen ist.

So erheblich nun aber diese Fehler werden können, so wenig bringen sie prinzipielle Unsicherheiten in unsere Bestimmungen hinein, da sie mit gleicher Wahrscheinlichkeit Abweichungen nach oben wie nach unten geben können. Die Summe unserer Beobachtungen repräsentiert daher trotz der Schwankungen der einzelnen eine Festlegung des untersuchten Gleichgewichtes von einer durchaus befriedigenden Zuverlässigkeit. Versucht man nun die Messungen mit den Folgerungen des Nernstschen Wärmetheorems[1]) zu vereinigen, so erhält man folgende Resultate. Die Änderung des $\log K$ mit der Temperatur — die als Mittel aus allen Versuchen fast ganz exakt die ausgezogene Kurve ergibt — liefert die Wärmetönung:

$$Q = 2{\cdot}303 \,.\, R \cdot \frac{\Delta \log K}{\Delta 1/T},$$

$$\frac{\log K}{1/T} = -5000, \qquad Q = -22850 \text{ cal.}$$

Nach der vereinfachten Gleichung von Nernst, die Brill[2]) an mehreren Beispielen bestätigt fand, ist für hälftige Dissociation für Atmosphärendruck in unserm Falle zu erwarten:

$$\frac{Q}{4{\cdot}571 \,.\, T} - 1{\cdot}75 \,.\, \log T = 3 + \log 3$$

und daraus folgt mit $Q = -22850$ cal. für T: 599°.

Aus unserer Kurve können wir denselben Punkt graphisch ermitteln; es soll $p_{SO_3} = p_{H_2O} = p_{H_2SO_4} = 1/3$ Atmosphäre sein, also:

$$C_{SO_3} = C_{H_2O} = C_{H_2SO_4} = 1/3 \cdot \frac{273}{22{\cdot}42 \,.\, T}$$

[1]) Z. B. Nernst, Lehrbuch, 5. Aufl. S. 697 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 721 (1907).

und: $\log K_{50\%} = \log \frac{C_{SO_3} \cdot C_{H_2O}}{C_{H_2SO_4}} = \log \frac{1/_3 \cdot 273}{22{\cdot}42 \, . \, T} = 0{\cdot}6085 + \log 1/T.$

Eine solche Kurve für $\log K_{50\%}$ ist in der Fig. 3 bei Reihe 5 bis 7 punktiert angedeutet, sie schneidet die $\log K$-Kurve bei $1/T = 0{\cdot}001\,604$ entsprechend $T = 623^0$, einer Temperatur, der die Wärmetönung $-23\,730$ kal. korrespondieren würde. Diese Abweichung von 24^0 oder 900 kal. ist nicht gross, demgemäss liegt eine Kurve, die mit der vereinfachten Nernstschen Gleichung und unserer Wärmetönung von $-22\,850$ cal. berechnet wird, nicht weit von unsern Messungen. Die Rechnung ergibt:

$$\log K_p = -\frac{Q}{4{\cdot}571 \, . \, T} + 1{\cdot}75 \log T + 3$$

für die auf Partialdrucke bezogene Konstante, und da:

$$K_c = K_p \cdot \frac{273}{22{\cdot}42 \, . \, T}$$

ist:
$$\log K_c = -\frac{22\,850}{4{\cdot}571 \, . \, T} + 0{\cdot}75 \, . \log T + 4{\cdot}086.$$

Die hiernach berechnete Kurve ist in der Figur punktiert angedeutet, nur einmal oberhalb der Reihen 1 und 2. Durch Änderung des Addenden $\Sigma \nu i = 4{\cdot}086$ in $3{\cdot}31$, d. h. der Differenz der „chemischen Konstanten" 3 in den ebenfalls beobachteten Wert $2{\cdot}25$, kann man im mittlern Teil eine Übereinstimmung derselben mit unsern Versuchen erreichen, während die etwas steilere Neigung gegen die $1/T$-Achse bestehen bleibt. Dagegen verschwinden ihre Abweichungen vollständig, wenn man ihr ein Glied cT zufügt und ihr die Form gibt:

$$\log K = -\frac{22\,850}{4{\cdot}571 \, . \, T} + 0{\cdot}75 \, . \log T - 0{\cdot}00057 \, . \, T + 4{\cdot}086,$$

und diese Gleichung ist es, die durch die ausgezogenen Linien dargestellt wird, und die als beste Wiedergabe der Versuchsergebnisse angesehen werden kann.

Es liegt daher der Grund für die mässige Abweichung zwischen der Beobachtung und der vereinfachten Nernstschen Gleichung in der Vernachlässigung des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen der verschwindenden und der entstehenden Stoffe. Lässt man die letzte Gleichung als exakten Ausdruck der Tatsachen gelten, so kann man mit ihr die spezifische Wärme des H_2SO_4-Dampfes berechnen, da die von H_2O aus zahlreichen Arbeiten, die von SO_3 aus den Messungen der Trioxyddissociation von Bodenstein und Pohl[1]) bekannt sind. Man erhält

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 373 (1905).

dann für c_v des H_2SO_4-Dampfes $6{\cdot}6 + 0{\cdot}018 . T$, was für die Gegend von 100° C etwa 13·8 ergibt, also einen durchaus wahrscheinlichen Wert.

Indessen ist auf diese weitgehende Verwertung unserer Messungen kein allzu grosses Gewicht zu legen, ja es erscheint auch durchaus nicht unmöglich, dass diese, wenigstens bei den niedrigern Temperaturen, noch ein wenig beeinflusst sind durch die Tatsache, dass der Dampf noch nahezu gesättigt ist. Gross kann dieser Einfluss allerdings nicht sein, da er sich sonst doch in einem Gang der K-Werte mit der Zunahme der H_2SO_4-Konzentration bemerkbar machen müsste, der nicht zu erkennen ist, wenn man etwa für die niedrigste Temperatur, bei der das für die Mehrzahl der Versuchsreihen durchführbar ist, für 348° die Werte von $10^5 . C_{H_2SO_4}$ und $\log K$ zusammenstellt:

Reihe	1	2	3	4	5	6	7
$10^5\, C$	252	ca. 350	600	300	360	430	550
$\log K$	0·85	75	82	85	76	83	72—3

Man kann daher als Ergebnis der Untersuchung mit Sicherheit gelten lassen, dass die Dissociation der H_2SO_4 in H_2O und SO_3 bei Atmosphärendruck zur Hälfte bei 623° abs. = 350° C statthat, und dass sie zwischen 330 und 500° exakt der vereinfachten Gleichung des Nernstschen Wärmetheorems folgt, wenn man dieser noch ein Glied für den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer hinzufügt.

Dissociation des Stickstoffdioxydes.

Der schon von Richardson[1]) gemessene Zerfall des Stickstoffdioxydes sollte uns dazu dienen, an einem einigermassen bekannten Beispiel die Brauchbarkeit unserer Methode zu erweisen, und seine Untersuchung hat ebenfalls ein Bild der Verhältnisse von befriedigender Vollständigkeit ergeben. Die Herstellung des Stickstoffdioxydes geschah durch Erhitzen von Bleinitrat im Strome trocknen Sauerstoffes, Kondensation des Gases und Umdestillieren desselben im Sauerstoffstrome in eine kleine Glasbombe, aus der es durch mehrmaliges Einströmenlassen und Evakuieren in das Quarzgefäss übergeführt wurde bis zu einem Drucke, der durch die Temperatur des flüssigen Oxydes ungefähr definiert ist. Nach Abschmelzen lieferte jetzt das Quarzgefäss natürlich beim Erwärmen von Anfang an steigende Drucke, und zwar stärker steigend als den Gasgesetzen entspricht, weil zunächst die Dissociation $N_2O_4 = 2\,NO_2$ stattfindet, dann ungefähr der absoluten Temperatur proportional zwischen 100 und 200° und wieder steigend in dem Gebiet

[1]) Journ. Chem. Soc. London **51**, 397 (1887).

des Zerfalles $2NO_2 = 2NO + O_2$. Eine Kurve einer solchen Versuchsreihe zeigt Fig. 5 oben auf S. 49, die als Ordinate die Temperatur, als Abszisse die Konzentration in Molen pro Liter enthält. Sie lässt aber leider gleichzeitig erkennen, wie weder im mittlern Teil, wo der erste Zerfall annähernd vollständig ist und der zweite noch nicht erheblich einsetzt, noch bei den höchsten Temperaturen ein Gebiet wirklich horizontalen Verlaufes vorhanden ist, das, einem definierten Zustande des Gases entsprechend, zur Bestimmung der eingeführten Menge ohne weiteres hätte dienen können.

Aber diese Bestimmung ist auf Grund des annähernd horizontalen mittlern Teiles doch mit der nötigen Exaktheit durchführbar und zwar in folgender Weise: Es ist hier der Zerfall $N_2O_4 = 2NO_2$ fast vollständig, der $2NO_2 = 2NO + O_2$ nur zu einem kleinen Bruchteil eingetreten. Das Gas besteht daher im wesentlichen aus NO_2 und die kleinen Mengen beigemengten N_2O_4 und $2NO + O_2$ lassen sich mit hinreichender Sicherheit berechnen.

Wenn die ideale Gesamtkonzentration, die einer nur aus NO_2 bestehenden Füllung entspräche, gleich C_0 ist, die wirklich in diesem Gebiet beobachtete gleich C_t, so ist:

$$C_t = C_0 - C_{N_2O_4} + C_{O_2}, \tag{1}$$

denn für ein nach $2NO_2 = N_2O_4$ gebildetes Mol N_2O_4 vermindert sich die Zahl der Mole um eins, für ein nach $2NO_2 = 2NO + O_2$ gebildetes Mol O_2 vermehrt sie sich um eins.

$C_{N_2O_4}$ können wir nun nach Natansons[1]) Messungen berechnen, die sich nach Schreber[2]) zusammenfassen lassen in die — etwas umgeformte — Gleichung:

$$\log K = \log \frac{C^2_{NO_2}}{C_{N_2O_4}} = 7{\cdot}3374 - 2866 \cdot \frac{1}{T}\cdot$$

In unserm nahezu horizontalen Gebiet ist:

$$C_{NO_2} = C_0,$$

also:

$$C_{N_2O_4} = \frac{C_0^2}{K_1}\cdot$$

Nun ist in der Gegend von 150° die Konzentration C_{150^0} fast genau der idealen Gesamtkonzentration C_0, denn nach Natanson ist die Dichte bei 150°:

[1]) Wied. Ann. **24,** 454 (1885) und **27,** 606 (1886).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24,** 651 (1897).

für P mm	D bezogen auf Luft
117·98	1·5907
475·41	1·5852
666·22	1·5927
berechnet für NO_2	1·590 .

Man kann also ohne grossen Fehler, da es sich um ein Korrektionsglied handelt, setzen:

$$C_0 = C_{150^0}$$

und erhält:
$$C_{N_2O_4} = \frac{C_{150^0}^2}{K_1}. \tag{2}$$

Für die Ermittlung von C_{O_2} sollten nun unsere Messungen erst die nötigen Daten für $\log K_2 = \log \frac{[NO]^2 . [O_2]}{[NO_2]^2}$ liefern. Eine provisorische Rechnung auf Grund der Resultate der Reihe 2 (Tabelle 13 auf S. 46) ergab:

$$\log K_2 = \log \frac{C_{NO_2}^2 . C_{O_2}}{C_{NO_2}^2} = 6{\cdot}30 - \frac{6000}{T}.$$

Nun ist $C_{NO} = 2 . C_{O_2}$ und $C_{NO_2} = C_0$. Daraus folgt:

$$K_2 = \frac{4\, C_{O_2}^3}{C_0^2}, \quad C_{O_2} = \left(\frac{K_2}{4}\right)^{1/3} . C_0^{2/3},$$

und wenn wir wieder C_{150^0} für C_0 einsetzen:

$$C_{O_2} = \left(\frac{K_2}{4}\right)^{1/3} . C_{150^0}^{2/3}.$$

Führen wir das, ebenso wie den Ausdruck der Gleichung (2) in die Gleichung (1) ein, so erhalten wir:

$$C_0 = C_t + C_{N_2O_4} - C_{O_2} = C_t + \frac{1}{K_1} \cdot C_{150^0}^2 - \left(\frac{K_2}{4}\right)^{1/3} . C_{150^0}^{2/3}.$$

In dieser Weise ist bei jeder Serie der Wert von C_0, der Idealkonzentration des eingeführten, ganz als NO_2 gedachten Gases aus den Messungen zwischen 100 und 200° berechnet worden; die Werte stimmen ausgezeichnet miteinander überein und ergeben somit in ihrem Mittel eine zuverlässige Bestimmung für die Menge des verwendeten Gases.

Die Messungen sind nun, wie schon oben erwähnt, zum Teil mit dem einfachen Manometer ausgeführt worden, zum Teil mit dem kompensierten (Reihe 3—5). Die Konzentrationen betrugen dabei:

in Reihe	1	2	3	4	5
$10^5\, C_0 =$	1085	1570	1408	738	2619

variierten demnach im Verhältnis 1 : 3·5. Die folgenden Tabellen bringen das Versuchsmaterial: Die Celsiustemperatur unter Θ, dann bei Reihe 1

und 2 unter A den Abstand der Nadeln, unter B den Barometerstand und unter P den aus beiden nach den Eichungsgleichungen ermittelten Druck P. Bei Reihe 3 bis 5 steht statt dieser drei Säulen nur eine, die den Druck P angibt. Die aus P berechnete Konzentration steht unter C, und aus dieser und der nach den obigen Darlegungen erhaltenen C_0 ist nach den stöchiometrischen Beziehungen unterhalb 100° die Konzentration von NO_2 und N_2O_4 abgeleitet ($C - {}^1/_2 C_0 = {}^1/_2 C_{NO_2}$, $C_0 - C = C_{N_2O_4}$), die nach $\log K_1 = \log \frac{C^2_{NO_2}}{C_{N_2O_4}}$ die Gleichgewichtskonstante der Natansonschen Reaktion geben.

Zwischen 100 und 200° dienen die Messungen dann zur Ermittlung der eingeführten Gasmenge, und darüber hinaus haben wir:

$$C_{O_2} = C - C_0 = {}^1/_2 C_{NO} \quad \text{und} \quad 1{\cdot}5\, C_0 - C = {}^1/_2 C_{NO_2},$$

$$\log K_2 = \log \frac{C^2_{NO} \cdot C_{O_2}}{C^2_{NO_2}}$$

und das Reziproke der absoluten Temperatur $1/T$. Die Konzentrationen sind wieder in Molen mal 10^{-5} pro Liter gegeben, für die Berechnung der Konstanten dagegen in Molen pro Liter benutzt worden.

Tabelle 12.

Reihe 1. $C_0 = 1085$.

$A_0 = 17{\cdot}67 + 20 \cdot T^{-1/2}$. $\log 1/E = 2{\cdot}7695 - T^{-1/2}$.

θ	A	B	P	C	$^1/_2 NO_2$	N_2O_4	$\log K_1$	$1/T$
23	6·50	766	131	710	167	375	0·473—3	0·003378
38	7·07	766	160	825	282	260	0·087—2	0·003215
61	7·87	766	200	960	417	125	0·745—2	0·002994
75	8·26	763	218	1004	461	81	0·021—1	0·002877
					O_2	N_2O_4	C_0	C_0 Mittel
101	8·85	762	248	1063	2	25	1085	
125	9·27	762	270	1088	4	8	1092	1085
170	9·90	760	300	1086	10	2	1078	
201	10·48	756	327	1106	23	1	1084	
					O_2	$^1/_2 NO_2$	$\log K_2$	$1/T$
248	11·30	756	371	1142	57	486	0·894—6	0·001920
267	11·69	756	392	1164	79	464	0·360—5	0·001852
342	13·29	756	477	1243	158	385	0·425—4	0·001626
385	14·37	756	536	1306	221	322	0·017—3	0·001520
441	15·84	756	616	1383	298	242	0·665—2	0·001401
522	17·99	755	734	1480	395	148	0·449—2	0·001258
561	18·88	755	783	1505	420	123	0·680—2	0·001199
617	20·24	755	859	1547	462	81	0·177—1	0·001128

Tabelle 13.

Reihe 2. $C_0 = 1570$.

$A_0 = 30{\cdot}17 + 20 \,.\, T^{-1/2}$. $\log 1/E = 1{\cdot}7602 - T^{-1/2}$.

Θ	A	B	P	C	$^1/_2 NO_2$	N_2O_4	$\log K_1$	$1/T$
20	20·38	736	185	1012	227	558	0·567—3	0·003413
61	22·13	737	274	1315	530	255	0·644—2	0·002994
					O_2	N_2O_4	C_0	C_0 Mittel
108	23·86	739	364	1531	3	38	1566	
129	24·29	742	389	1551	5	15	1561	1570
191	25·45	757	465	1607	25	2	1584	
					O_2	$^1/_2 NO_2$	$\log K_2$	$1/T$
244	26·70	758	532	1650	80	705	0·013—5	0·001934
295	28·08	760	607	1713	143	642	0·849—5	0·001761
349	29·97	761	709	1827	257	528	0·784—4	0·001608
354	30·12	761	717	1830	260	525	0·805—4	0·001592
430	33·02	757	876	1997	427	358	0·781—3	0·001422
482	35·21	766	993	2108	538	247	0·407—2	0·001325
525	36·85	766	1082	2173	603	182	0·820—2	0·001253
576	38·88	766	1192	2251	681	104	0·465—1	0·001178

Tabelle 14.

Reihe 3. $C_0 = 1404$.

Θ	P	C	$^1/_2 NO_2$	N_2O_4	$\log K_1$	$1/T$
26	185	992	290	412	0·912—3	0·003345
25	184	990	288	414	0·914—3	0·003356
48	229	1144	442	260	0·478—2	0·003115
66	265	1253	551	151	0·905—2	0·002950
90	307	1356	654	48	0·552—1	0·002755
			O_2	N_2O_4	C_0	C_0 Mittel
118	337	1382	4	20	1398	
147	369	1409	7	6	1408	1404
198	421	1433	27	1	1407	
			O_2	$^1/_2 NO_2$	$\log K_2$	$1/T$
233	459	1444	40	662	0·164—6	0·001960
272	506	1488	84	618	0·191—5	0·001835
317	572	1554	150	552	0·045—4	0·001695
356	631	1608	204	498	0·535—4	0·001590
371	657	1636	232	470	0·752—4	0·001553
436	779	1762	358	344	0·588—3	0·001411
484	869	1840	436	266	0·069—2	0·001321
526	950	1906	502	200	0·500—2	0·001252
591	1068	1978	574	128	0·062—1	0·001155
558	1020	1968	564	138	0·974—2	0·001203
630	1135	2016	612	90	0·452—1	0·001118
675	1209	2044	640	62	0·834—1	0·001055

θ	P	C	O_2	$^1/_2 NO_2$	$\log K_2$	$1/T$
703	1252	2057	653	49	0·064	0·001025
528	956	1914	510	192	0·556—2	0·001249
420	753	1742	338	364	0·464—3	0·001443
265	492	1466	62	640	0·765—6	0·001859
			$^1/_2 NO_2$	N_2O_4	$\log K_1$	
27	190	1016	314	388	0·007—2	0·003333

Tabelle 15.

Reihe 4. $C_0 = 738$.

θ	P	C	$^1/_2 NO_2$	N_2O_4	$\log K_1$	$1/T$
25	103	554	185	184	0·872—3	0·003356
58	137	664	295	74	0·672—2	0·003022
94	166	725	356	13	0·591—1	0·002725
			O_2	N_2O_4	C_0	C_0 Mittel
116	178	734	2	6	738	
128	184	736	3	3	736	
160	201	744	7	1	738	738
186	215	751	13	0	738	
			O_2	$^1/_2 NO_2$	$\log K_2$	$1/T$
219	236	769	31	338	0·416—6	0·002032
243	253	786	48	321	0·031—5	0·001938
305	297	825	87	282	0·918—5	0·001733
360	346	876	138	231	0·692—4	0·001580
444	435	966	228	141	0·775—3	0·001395
465	454	986	248	121	0·018—2	0·001355
494	485	1014	276	93	0·386—2	0·001304
532	515	1026	288	81	0·561—2	0·001242
584	562	1051	313	56	0·990—2	0·001167
637	612	1078	340	29	0·669—1	0·001099
683	652	1093	255	14	0·36	0·001046
701	666	1096	358	11	0·58	0·001027
570	556	1058	320	49	0·135—1	0·001186
503	491	1014	276	93	0·386—2	0·001288
500	487	1010	272	97	0·330—2	0·001294
407	394	929	191	178	0·342—3	0·001471
306	299	828	90	279	0·971—5	0·001727
			$^1/_2 NO_2$	N_2O_4	$\log K_1$	$1/T$
31	107	564	195	174	0·944—3	0·003289

Tabelle 16.

Reihe 5. $C_0 = 2619$.

θ	P	C	$^1/_2 NO_2$	N_2O_4	$\log K_1$	$1/T$
28	333	1773	463	846	0·006—2	0·003322
56	437	2130	820	489	0·740—2	0·003040
80	518	2352	1042	267	0·211—1	0·002833

Θ	P	C	O_2	N_2O_4	C_0	C_0 Mittel
123	636	2575	6	54	2623	
143	676	2605	11	25	2619	2619
173	732	2631	23	9	2617	
202	787	2657	43	3	2617	
			O_2	$^1/_2 NO_2$	$\log K_2$	$1/T$
240	861	2691	72	1238	0·486—6	0·001950
271	926	2729	110	1200	0·966—6	0·001838
304	1006	2795	176	1134	0·627—5	0·001733
317	1040	2825	206	1104	0·856—5	0·001695
367	1180	2956	337	973	0·607—4	0·001562
429	1385	3163	544	766	0·438—3	0·001425
499	1626	3377	758	552	0·155—2	0·001295
473	1536	3302	683	627	0·909—3	0·001343
408	1314	3094	475	835	0·187—3	0·001468
305	1008	2796	177	1133	0·636—5	0·001730
			$^1/_2 NO_2$	N_2O_4	$\log K_1$	$1/T$
18	291	1603	293	1016	0·529—3	0·003436

Die Tabellen liefern also ausser der beabsichtigten Messung des Gleichgewichtes $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$ auch noch eine solche der Reaktion $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$. Aber diese ist nicht sonderlich genau, weil die absoluten Drucke bei diesen niedrigen Temperaturen und niedrigen Konzentrationen klein und ihre Änderungen nur ungenau bestimmbar sind. Soweit diese Versuchsfehler es aber zulassen, stimmt sie vollkommen mit der Schreberschen Berechnung der Versuche von Natanson überein und Fig. 4 zeigt, wie sie sich um die Schrebersche Kurve unregelmässig gruppieren.

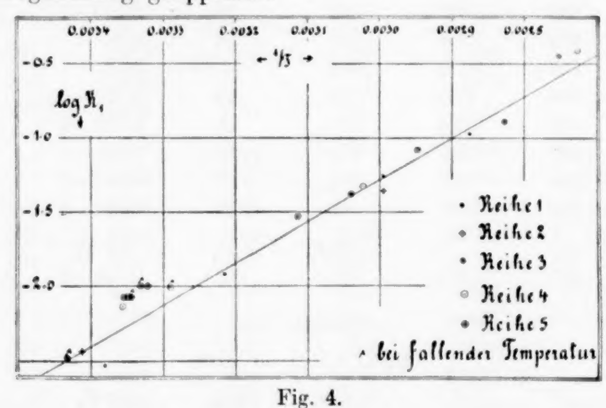


Fig. 4.

Die $\log K_2$ des Zerfalles des Stickstoffdioxydes sind auf Fig. 5 vereinigt; ihre Abweichungen voneinander sind nicht allzu gross, und ins-

besondere liegen die mit dem kompensierten Manometer aufgenommenen Werte der Reihen 3 bis 5 — ausser einigen an den äussersten Enden der Kurve, wo kleine Versuchsfehler enorme Einflüsse haben — auf einem ganz schmalen Bande. Die ebenfalls eingetragenen Messungen von **Richardson** weichen wesentlich stärker voneinander und von unsern Bestimmungen ab; die ihnen zugrunde liegenden Zahlenwerte sind die folgenden, deren erster, mit $\log K_2 = -\infty$ schon bei $1/T = 0.00112$ natürlich keinen Platz auf der Figur findet.

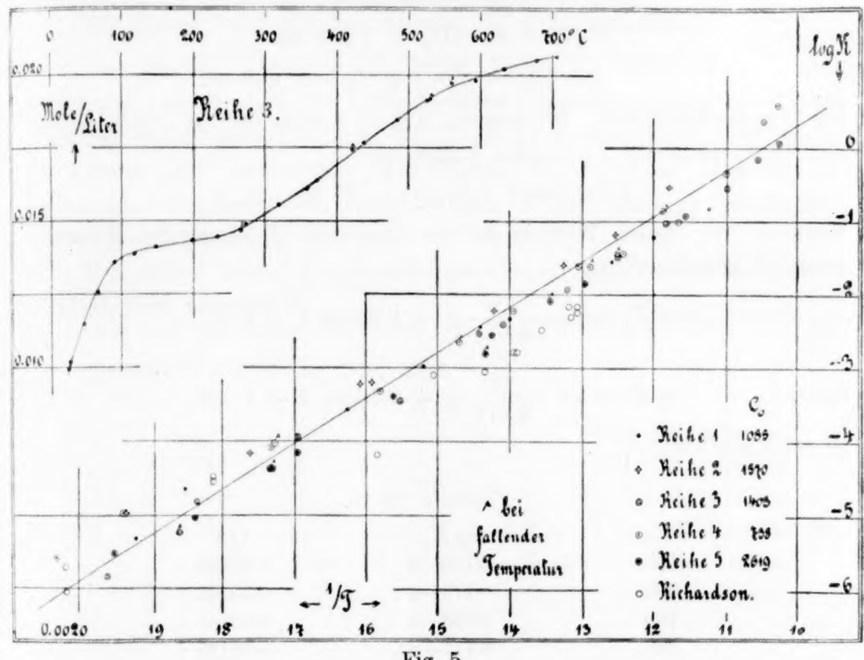


Fig. 5.

Tabelle 17.

Θ	P	% diss.	$\log K_2$	$1/T$
619	760	100	—	0.00112
494	742	58.71	0.841—3	0.00130
494	743	55.84	0.733—3	0.00130
490	761	55.00	0.712—3	0.00131
485	764	57.48	0.833—3	0.00132
476	766	50.40	0.522—3	0.00136
448	760	40.63	0.224—3	0.00139
447	744	43.28	0.215—3	0.00139
423	740	34.48	0.941—4	0.00143
390	740	35.05	0.890—4	0.00151
358	770	17.09	0.815—5	0.00159

Θ	P	% diss.	$\log K_2$	$1/T$
278	733	13·57	0·555—5	0·00181
279	741	13·10	0·477—5	0·00181
223	756	5·26	0·286—6	0·00202
222	748	4·17	0·971—7	0·00202

Für dies Gleichgewicht ist nun die Wärmetönung durch kalorimetrische Messungen bekannt. Landolt-Börnsteins Tabellen geben für:

$$N + O = NO - 21\,600 \text{ cal.}$$
$$N + 2\,O = NO_2 - 7\,600 \text{ cal.}$$
$$2\,NO_2 = 2\,NO + O_2 - 28\,000 \text{ cal.}$$

für Zimmertemperatur. Die äussere Arbeit beträgt 600 cal., nach Abzug derselben bleibt für konstantes Volumen:

$$2\,NO_2 = 2\,NO + O_2 - 27\,400 \text{ cal.}$$

Benutzen wir diesen Wert in der vereinfachten Gleichung des Nernstschen Wärmetheorems:

$$\log K_p = -\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3$$

oder: $$\log K_c = -\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} + 0{\cdot}75 \log T + 4{\cdot}086,$$

so erhalten wir:

Tabelle 18.

T	$\log K_2$	$1/T$
500	0·120—6	0·00200
600	0·179—4	0·00167
700	0·658—3	0·00143
800	0·771—2	0·00125
900	0·640—1	0·00111
1000	0·340	0·00100

Diese Zahlen liefern die ausgezogene Kurve der Fig. 5, die vielleicht um ein Geringes steiler gegen die Abszissenachse und etwas geradliniger verläuft als die Schar der gefundenen $\log K_2$-Werte, aber nur so verschwindend wenig und ihrer absoluten Höhe nach so völlig mit diesen übereinstimmend, dass es nicht lohnend erscheint, an ihr Korrekturen vorzunehmen. Wir können sie vielmehr als eine höchst befriedigende Wiedergabe der Versuchsergebnisse ansehen, und in dieser Tatsache eine neue ausgezeichnete Bestätigung des Nernstschen Satzes erblicken.

Zusammenfassung.

Für die Untersuchung der Dissociation von hydratischer Schwefelsäure im Dampfzustande wurde in dem Ladenburg-Lehmannschen Glasmanometer bei Ausführung desselben in Quarzglas ein Instrument gefunden, das gegen Säuren und hohe Temperaturen resistent, die genannte Reaktion durch Druckmessungen zu verfolgen erlaubt. Eine Modifikation desselben, bei der das Manometer durch aussen gemessenen Luftdruck kompensiert wurde, konnte bis 700° benutzt werden.

Mit diesen Instrumenten wurden die Gleichgewichte:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3 \quad \text{und} \quad 2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$$

gemessen und ergaben bei befriedigender Übereinstimmung der Einzelmessungen Kurven für $d \log K / d\, 1/T$, die im letztern Falle vollkommen, im erstern nach Einführung eines Gliedes $+ cT$ mit der nach der vereinfachten Gleichung des Nernstschen Wärmetheorems berechneten Linie übereinstimmten.

Die Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Hannover und Tokio, März 1909.

Über den Einfluss der Massenverteilung im Molekül auf die Grösse der Molekularkräfte.

Von

Emil Bose und **Margrete Bose**.

Überlegungen, welche der eine von uns im Anschluss an die Schwarmtheorie der anisotropen oder „kristallinischen" Flüssigkeiten angestellt hat[1]), hatten dazu geführt, die molekularen Attraktionskräfte als auf die verschiedenen Teile des Moleküls verteilt anzunehmen, da die einfachere Annahme der gewissermassen im Schwerpunkt vereinigt gedachten Masse den Tatsachen nicht gerecht zu werden vermochte. Als nächste Annäherung für eine vereinfachte Vorstellung wurde der langgestreckten Molekülform jener Substanzen am ersten durch ein System je zweier räumlich getrennter, aber starr verbundener Massenpunkte Rechnung getragen, was natürlich nur ein roher Ersatz der in Wirklichkeit von jedem Atom des einen auf jedes Atom des andern Moleküls ausgeübten Kräfte sein sollte.

Nachdem hier zum ersten Male die Notwendigkeit sich geltend gemacht hatte, die Molekularkräfte als lokalisierte Grössen in die Betrachtung einzuführen, eine Notwendigkeit, die umso dringender wird, wenn man in den eigentlichen Mechanismus der Kristallisationsvorgänge einzudringen versuchen will, schien es uns nützlich, einmal zunächst einige ganz einfache weitere Konsequenzen dieser Anschauungsweise zu ziehen. Es schien uns völlig unzweifelhaft, dass bei gleichem Molekulargewicht und gleichem Schwerpunktsabstand zwei räumlich ausgedehnte Molekeln in Abständen, die nicht mehr als gross gegen den Schwerpunktsabstand zu betrachten sind, im Mittel stärkere Anziehungskräfte aufeinander ausüben müssten, als solche, deren Masse im Schwerpunkte kondensiert zu denken gestattet wäre; so dass eventuell sogar ein gedrungenes schwereres Molekül bezüglich der Attraktionskräfte einem leichtern aber ausgedehnten Molekül unterlegen sein könnte. Es wird das umso mehr der

[1]) Physik. Zeitschr. **10**, 230—244 (1909).

Fall sein müssen, je weniger der Moleküldurchmesser gegen den Schwerpunktsabstand zu vernachlässigen ist und je höher die Potenz n des Abstandes ist, welcher die Molekularkräfte umgekehrt proportional sind. Hierzu muss sogleich die Bemerkung gefügt werden, dass z. B. nach der van der Waalsschen Theorie der Kapillarität ein dem Newtonschen Attraktionsgesetz, also dem Falle $n = 2$, entsprechendes Gesetz für die Anziehungskräfte zwischen Molekülen nicht ausreichend ist, sondern dass n sicher einen erheblich grössern Wert besitzen muss, da die Attraktionskräfte nur in unmittelbarer Nähe der Moleküle merklich werden und ihre Reichweite im wesentlichen nur von der Grösse des Moleküldurchmessers ist, so dass jedes Molekül praktisch nur auf die ihm direkt benachbarten Molekeln wirkt, dagegen nicht mehr merklich auf die zweitnächste Schicht[1]).

Betrachten wir die Molekularkräfte zwischen zwei gleichen, aus je N Atomen bestehenden Molekülen, so können wir als einfachsten Fall annehmen, dass die Attraktionskräfte zwischen je zwei Atomen, von denen das eine dem ersten, das andere dem zweiten Molekül angehört, stets nach dem gleichen Gesetz, etwa:

$$K_{ik} = f\frac{m_i m_k}{r_{ik}^n}$$

wirken, wo i und k Indices der beiden Atome bezeichnen, m_i und m_k die Atommassen, r_{ik} der Abstand der beiden Atommittelpunkte und f einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet[2]). Die Gesamtkraft K wird sich dann als eine Summe von N^2 Gliedern darstellen, welche sich über

---

[1]) Vgl. z. B. J. B. Kuenen, Die Zustandsgleichung S. 136 u. f. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1907.

[2]) Hier muss darauf hingewiesen werden, dass wir mit Annahme eines derartigen Attraktionsgesetzes die Moleküle, da wir sie nicht mehr als einen Massenpunkt betrachten dürfen, durch ein System von N Massenpunkten ersetzen und also noch die Atome selbst als Massenpunkte betrachten. Selbst wenn wir die Atome als homogen mit Masse erfüllte Kugeln betrachten dürften, würde diese Annahme streng genommen doch nur als eine Annäherung dienen können, da für ein von 2 verschiedenes n die Massen zweier sich anziehender Kugeln nicht mehr als im Schwerpunkt vereinigt gedacht werden dürfen. Jedenfalls aber gestattet unsere Annahme uns einen der Wirklichkeit mehr entsprechenden Überblick über die Molekularkräfte zu bilden, als wenn wir die ganzen Molekeln als je einen Massenpunkt betrachten. Die im übrigen unwesentliche Annahme des gleichen Proportionalitätsfaktors f für alle K_{ik} dürfte für die molekularen Attraktionskräfte berechtigt sein, während natürlich bei den chemischen Attraktionskräften, die zwischen Atomen im Verbande eines Moleküls wirksam sind, zweifellos individuelle Faktoren vorliegen werden.

alle paarweisen Atomkombinationen der beiden Moleküle erstreckt, und zwar wird:

$$K = \sum_{k=1 \text{ bis } N}^{i=1 \text{ bis } N} K_{ik} = f \sum_{k=1 \text{ bis } N}^{i=1 \text{ bis } N} \frac{m_i m_k}{r_{ik}^n}$$

oder explicite:

$$K = f \begin{cases} \frac{m_1 m_1}{r_{11}^n} + \frac{m_1 m_2}{r_{12}^n} + \frac{m_1 m_3}{r_{13}^n} + \cdots + \frac{m_1 m_N}{r_{1N}^n} \\ + \frac{m_2 m_1}{r_{21}^n} + \frac{m_2 m_2}{r_{22}^n} + \frac{m_2 m_3}{r_{23}^n} + \cdots + \frac{m_2 m_N}{r_{2N}^n} \\ + - - - - - - - - \\ + - - - - - - - - \\ + \frac{m_N m_1}{r_{N1}^n} + \frac{m_N m_2}{r_{N2}^n} + \frac{m_N m_3}{r_{N3}^n} + \cdots + \frac{m_N m_N}{r_{NN}^n} \end{cases} .$$

Da nun zwei Moleküle je nach ihrer Orientierung auch bei gleichem Schwerpunktsabstande gegen einander sehr verschiedene Lagen einnehmen können, wird K mit der Orientierung im allgemeinen erheblich variieren und die im Mittel beobachtete Kraft zwischen zwei Molekeln einem statistischen Mittelwerte $\bar{K}$ über alle zeitlich und geometrisch möglichen Lagen entsprechen.

Wir können uns nun $\bar{K}$ jeweils zerlegt denken in zwei Teilsummen $K_< = \Sigma K_{ik<}$ und $K_> = \Sigma K_{ik>}$, von denen $K_<$ alle diejenigen Summanden umfasst, deren r_{ik} kleiner als der Schwerpunktsabstand der beiden Moleküle ist, $K_>$ alle diejenigen, deren r_{ik} grösser als der Schwerpunktsabstand der beiden Moleküle ist. Ist der Schwerpunktsabstand r_0, so werde ich eine Arbeit:

$$A_{ik} = \int_{r_{ik}}^{r_0} K_{ik} . dr = m_i m_k \int_{r_{ik}}^{r_0} \frac{dr}{r^n}$$

oder:

$$= \frac{m_i m_k}{n-1} \left[\frac{1}{r_{ik}^{n-1}} - \frac{1}{r_0^{n-1}} \right]$$

leisten müssen, um zwei im Abstand r_{ik} befindliche Atome auf den Abstand r_0 zu bringen.

Diese Arbeit ist für alle $r_{ik} < r_0$, also für alle Kräfte $K_{ik<}$ positiv entsprechend einem von aussen zuzuführenden Arbeitsaufwande, für alle $r_{ik} > r_0$, d. h. alle Kräfte $K_{ik>}$ negativ ent-

sprechend einem Arbeitsgewinn. Die Summe über alle A_{ik} wird im Mittel sämtlicher gegenseitigen Molekülllagen bei gleichem r_0 einen um so grössern positiven Überschuss $\overline{A}$ ergeben, je grösser der Exponent u des Attraktionsgesetzes und je mehr die Massenverteilung im Molekül decentralisiert ist.

Verschiedene Molekülarten gleicher Masse bei gleichem Schwerpunktsabstand r_0 betrachtet, werden demnach umso grössere Mittelwerte $\overline{K}$ liefern müssen, je mehr die Molekülmasse peripherisch orientiert ist[1]). Dabei ist immer r_0 grösser als der mittlere Moleküldurchmesser $\overline{d}$ vorausgesetzt; bei langgestreckten Molekülen, insbesondere z. B. bei den Substanzen, welche in anisotrop-flüssigen Zuständen auftreten können, kann r_0 erheblich kleiner als $\overline{d}$ werden, und die Betrachtungen werden erheblich weniger einfach. Von solchen Substanzen wollen wir hier aber stets absehen und nur den Fall $r_0 > \overline{d}$ ins Auge fassen.

Zu beachten ist hier ferner, dass besonders bei höhern Werten von n $\overline{K}$ bei variablem r_0 auch nicht annähernd mehr als eine Funktion:

$$\overline{K} = f\,\frac{\Sigma m_i \,.\, \Sigma m_k}{r_0^n}$$

wird dargestellt werden können, die sich für die von uns betrachtete Anziehung zweier gleicher Moleküle wegen:

$$\Sigma m_i = \Sigma m_k = M \quad \text{(Masse des ganzen Moleküls)}$$

$$\overline{K} = f\,\frac{M^2}{r_0^n}$$

schreiben liesse.

Eine solche Proportionalität mit dem Quadrat des Molekulargewichtes wird keineswegs mehr zu erwarten sein, vielmehr wird man bei sonst gleicher Konstitution ein langsameres Ansteigen von $\overline{K}$ mit M erwarten müssen, weil die Hauptattraktionskräfte nur von den einander nähern Teilen der Moleküle aufeinander ausgeübt werden und deshalb nicht die vollen Molekülmassen zur gleichmässigen Wirkung gelangen. In der Tat ergibt sich auch im grossen und ganzen nur etwa ein linearer Anstieg von $\overline{K}$ mit M[2]).

[1]) Dass bei ausgedehnten Molekülen $\overline{K}$ grösser als K_0 (die Kraft, die bei Vereinigung sämtlicher Teilmassen m im Molekülschwerpunkte ausgeübt werden würde) wird, liesse sich auch dahin interpretieren, dass als scheinbare Anziehungscentren nicht die beiden Schwerpunkte, sondern zwei einander etwas näher gelegene Punkte wirksam sind.

[2]) Vgl. z. B. Phys. Zeitsch. **10**, S. 235, Fig. 4 (1909).

Nehmen wir nämlich die van der Waalssche Gleichung als Grundlage unserer weitern Betrachtungen, so trägt in derselben ja der Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ den Attraktionskräften zwischen den Molekülen Rechnung. Vergleichen wir die verschiedenen Substanzen bei gleichem Molekularvolumen v, d. h. bei gleicher Anzahl Moleküle pro Volumeneinheit oder, was dasselbe ist, bei gleichem mittlerm Schwerpunktsabstand r_0, so geben uns die Werte von a für die verschiedenen Substanzen direkt ein Mass für die mittlern Molekularkräfte $\overline{K}$. Es ergibt sich nun zwar entsprechend der üblichen Ableitung der van der Waalsschen Gleichung der Kohäsionsdruck $\frac{a}{v^2}$ als unabhängig von der Potenz n des Abstandes, welcher die Attraktionskräfte zwischen zwei Molekülen umgekehrt proportional sind[1]), dagegen ist der räumlichen Verteilung der Massen hierbei keinerlei Rechnung getragen, vielmehr sind die Moleküle dabei als je nur ein Massenpunkt stillschweigend vorausgesetzt. Dagegen bringt es die in Wirklichkeit verteilte Masse der Molekel mit sich, dass das Anziehungsgesetz der Schwerpunkte nicht nur bei einer und derselben Substanz mit dem mittlern Schwerpunktsabstande variabel ist, sondern auch, dass nur Substanzen ganz analoger Konstitution, insbesondere einatomige Substanzen bezüglich des Attraktionsverlaufes als Funktion des Schwerpunktsabstandes wirklich einigermassen vergleichbar sein werden. Im allgemeinen wird jeder Substanz ein individueller Verlauf des Attraktionsgesetzes der Molekülschwerpunkte zukommen, es wird demnach auch das a der van der Waalsschen Gleichung für jede Substanz als individuell veränderlich mit $\overline{r}_0$ zu betrachten sein[2]). Daraus ergibt sich ungezwungen, warum die van der Waalssche Gleichung und auch das allgemeinere Theorem der übereinstimmenden Zustände nur als wertvolle Annäherungen zu betrachten sind, aber keineswegs allgemeinere Gültigkeit besitzen können.

Jedenfalls wird aber zu erwarten sein, dass in den Werten von a, die verschiedenen Substanzen zukommen, sich die mehr oder weniger

---

[1]) Die übliche zu diesem Ausdrucke führende Betrachtung bleibt übrigens nur richtig, solange die Molekularkräfte merklich über viele Schichten wirken, was zufolge den Kapillaritätsuntersuchungen aber nicht der Fall ist.

[2]) Dass in der Tat weder das a noch das b der van der Waalsschen Gleichung wirklich als konstant betrachtet werden dürfen, ist bekannt. Trotzdem haben wir in den Näherungswerten für die Kohäsionskonstante a bisher das einzige Mittel, um einen, wenn auch keineswegs exakten, so doch einigermassen orientierenden Einblick in die Grössenverhältnisse der molekularen Attraktionskräfte bei vielen verschiedenen Substanzen zu gewinnen.

gedrungene Massenverteilung im Molekül dokumentieren wird und zwar wird entsprechend unsern obigen Betrachtungen einem einatomigen Molekül ein erheblich kleinerer a-Wert zukommen, als einem Molekül mit decentralisierter Massenverteilung.

Obgleich derartige Überlegungen zurzeit noch kaum einer strengen Formulierung zugänglich sein dürften, so schien es uns doch wünschenswert, einmal die Werte der van der Waalsschen Konstanten a als Funktion des Molekulargewichtes und der Konstitution zu betrachten, und zu prüfen, ob sich nicht wenigstens Fingerzeige für die Berechtigung solcher und ähnlicher Gesichtspunkte ergäben.

Es fanden sich nun in der Tat sofort eine Menge von Beispielen, die wir als Beleg für die Konsequenzen unserer Überlegungen glauben ansehen zu dürfen[1]. Ein Teil dieser Beispiele, nämlich hauptsächlich das auf isomere Substanzen bezügliche Material, hat sich schon seit langer Zeit für die Siedepunktsregelmässigkeiten isomerer organischer Substanzen bewährt, die sich als ein spezieller Fall unserer allgemeinen Betrachtungen ergeben.

Ziehen wir wirklich isomere Substanzen heran, und wenden den aus der van der Waalsschen Gleichung abgeleiteten Ausdruck für die kritischen Temperaturen darauf an:

$$\vartheta_0 = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{R},$$

so ergibt sich wegen der Additivität des Molekularvolumens der Wert der Volumenkorrektion b für isomere Substanzen jedenfalls sehr nahe gleich, so dass ϑ_0 einfach a proportional wird. Da nun (ausreichende Gültigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände vorausgesetzt) die Siedetemperatur einer Substanz umso höher liegen wird, je höher die kritische Temperatur derselben liegt, so werden auch die Siedepunkte T isomerer Substanzen den zugehörigen a nahezu proportional sein, und es wird sich in denselben jedenfalls der Gang der a-Werte widerspiegeln.

Unsere Betrachtungen an den Werten von a sind aber sehr viel allgemeiner, als die Siedepunktsregelmässigkeiten isomerer Verbindungen, da sie sich auf Substanzen völlig beliebiger chemischer Zusammensetzung beziehen können. Wir vergleichen daher zunächst solche mit nahe gleichem Molekulargewicht, aber stark verschiedener Zusammen-

[1] Wir sehen zunächst völlig ab von den Substanzen, deren Molekularzustand durch Komplexbildung im flüssigen Zustande gestört ist, wie Wasser, Alkohol, Säuren, Nitrile usw. Von diesen wird unten besonders die Rede sein.

setzung. In jedem dieser Fälle werden wir erwarten dürfen, dass das aus der geringsten Anzahl von Atomen bestehende Molekül bei gleichem mittlern Schwerpunktsabstand (d. h. bei gleichem Molekularvolumen der Substanz) am ersten als einzelner Massenpunkt betrachtet werden darf und ihm also ein kleinerer a-Wert zukommen wird, als einem gleich schweren, aber aus mehreren einzelnen Atomen aufgebauten Molekül. Die ausgedehntere räumliche Struktur bei Verbindung mit mehreren Atomen im Molekül spiegelt sich auch in den b-Werten wider, welche daher vielfach einen mit den a-Werten annähernd analogen Verlauf aufweisen, doch wollen wir hier die b-Werte aus unserer Betrachtung ausschalten, weil sie bisweilen irreführend sein können, da sie nur über die Raumerfüllung, nicht aber über die Massenverteilung in dem erfüllten Raum Auskunft geben. Wir gehen nun im einzelnen auf die Betrachtung von Stoffen mit nahe gleichem Molekulargewicht ein.

A. Vergleich der a-Werte bei nichtisomeren Substanzen mit nahe gleichem Molekulargewicht.

(Die folgenden Beispiele sind nach aufsteigenden Molekulargewichten geordnet.)

Stickstoff und Äthylen haben sehr nahe das gleiche Molekulargewicht, doch ist das a des 6-atomigen Äthylen mehr als dreimal so gross als das des 2-atomigen Stickstoffes.

	M	$a \cdot 10^5$
$N{\equiv}N$	28·02	259
$H_2C{=}CH_2$	28·03	848

Stickoxyd und Äthan haben ebenfalls sehr nahe gleiches Molekulargewicht, doch beträgt das a des gedrungenen 2-atomigen NO-Moleküls noch nicht den vierten Teil des dem 8-atomigen C_2H_6-Molekül zukommenden a-Wertes.

	M	$a \cdot 10^5$
$N{=}O$	30·01	257
$H_3C{-}CH_3$	30·05	1189

Sauerstoff hat ein merklich grösseres Molekulargewicht als Methylamin; trotzdem ergibt sich des letztern a mehr als fünfmal grösser, als das des O_2.

	M	$a \cdot 10^5$
$O{=}O$	32·00	273
$H_3C{-}NH_2$	31·05	1441

In der Reihe der drei Substanzen Argon, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff nimmt das Molekulargewicht langsam ab, trotzdem hat die leichteste, aber dreiatomige Verbindung das grösste a, das einatomige Argon dagegen das kleinste a, trotz des höchsten M-Wertes.

	M	$a \cdot 10^5$
A	39·9	259
$H{-}Cl$	36·47	683
$H{-}S{-}H$	32·09	874

Kohlensäure, Stickoxydul und Propan haben sehr nahe das gleiche Molekulargewicht, doch kommt dem 11-atomigen Propan ein mehr als doppelt so grosser a-Wert zu, als den beiden 3-atomigen Verbindungen, die trotz der Verschiedenartigkeit ihrer Konstitution und Zusammensetzung nahe gleiches a besitzen.

	M	$a \cdot 10^5$
$O{=}C{=}O$	44·00	699
$N{=}N$ (ring with O)	44·02	723
$H_3C{-}CH_2{-}CH_3$	44·06	1760

Chlormethyl hat ein höheres Molekulargewicht als Methyläther und trotzdem das kleinere a.

	M	$a \cdot 10^5$
$H_3C{-}Cl$	50·48	1332
$H_3C{-}O{-}CH_3$	46·05	1609

Da das Molekül des Chlormethyls selbst schon keineswegs mehr als einfacher Massenpunkt zu betrachten ist, ist die Abnahme gegen das a des Methyläthers nicht mehr so auffallend, wie in den vorherigen Beispielen.

Sehr nahe gleiche Molekulargewichte haben Phosgen (Kohlenoxysulfid) und Methyläthyläther, doch ist das a des letztern 12-atomigen Moleküls etwa 3mal grösser als das des dreiatomigen Phosgens.

	M	$a \cdot 10^5$
$O{=}C{=}S$	60·07	784
H H H H—C—O—C—C—H H H H	60·06	2381

Chloräthyl und Schwefeldioxyd haben annähernd gleiches M, die a-Werte hingegen stehen etwa im Verhältnis wie 3 : 2.

	M	$a \cdot 10^5$
$O{=}S{=}O$ oder S / \\ O—O	64·07	1316
H H Cl—C—C—H H H	64·50	2174

Obgleich Chlor ein etwas höheres Molekulargewicht besitzt als das 15-atomige Isoamylen, beträgt doch das a des letztern mehr als das dreifache von dem des Chlors.

	M	$a \cdot 10^5$
Cl—Cl	70·92	1110
H H—C H H H >C=C< H H—C—H H—C H H	70·08	3604

Ähnlich, wie es der Fall war mit Chlormethyl und Methyläther, sind Methylacetat und Äthyläther beide schon recht ausgedehnte Moleküle, doch ist die Masse im erstern Falle wegen der Verzweigung in der Reihe der schweren Atome zweifellos merklich mehr centriert und daher das a des Methylacetats nicht unbedeutend kleiner.

	M	$a \cdot 10^5$
$H_3C-C(=O)-O-CH_3$	74·05	2913
$H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_3$	74·08	3311

Obgleich Selenwasserstoff ein nicht unbeträchtlich höheres M hat, als Schwefelkohlenstoff, ist doch das a des letztern mehr als doppelt so gross, weil in diesem Falle die Masse mehr in den peripheren Teilen des Moleküls angehäuft ist, gegenüber der mehr centralen Orientierung beim Selenwasserstoff.

	M	$a \cdot 10^5$
$H-Se-H$ (1—79—1)[1]	81·22	1050
$S=C=S$ (32—12—32)	76·14	2185

Die Moleküle des Kryptons, Selenwasserstoffs und des Benzols haben in dieser Reihenfolge ein wenig abnehmende Molekulargewichte; trotzdem tritt beim Selenwasserstoff schon ein mehr als dreimal, beim Benzol gar ein mehr als siebenmal grösseres a auf, als beim Krypton.

	M	$a \cdot 10^5$
Kr	81·8	462
$H-Se-H$	81·22	1050
C_6H_6 (Benzolring, je $C-H$)	78·05	3450

Ein feinerer Unterschied findet sich bei Toluol und Fluorbenzol. In letzterm ist an Stelle der Methylgruppe das schwerere Fluoratom getreten und trotzdem resultiert infolge der etwas gedrängtern Massenanordnung ein geringerer a-Wert.

[1]) Die Zahlen unter den Strukturformeln geben die Massenverteilung innerhalb der Molekeln an.

	M	a . 10⁵
H H C=C H—C C—F C—C H H	96·04	3972
H H C=C H H—C C—C—H C—C H H H	92·06	4795

Dem sehr komplizierten Isopropylbenzol kommt gegenüber dem ungleich einfacher gebauten Chloroform ein fast zweieinhalbmal so grosses *a* zu, trotzdem die beiden Molekulargewichte sehr nahe gleich sind.

	M	a . 10⁵
Cl H—C—Cl Cl	119·39	2930
H H C=C H—C C—H C—C H H H—C—C—H C H H H H	120·10	7105

Besonders gross ist der Sprung im *a*-Wert vom einatomigen Xenon zum 18-atomigen Naphtalin, indem *a* fast den zehnfachen Wert bekommt.

	M	a . 10⁵
X	128	818
H H C C H—C C C—H H—C C C—H C C H H	128·06	7923

Lehrreich ist auch die Betrachtung der Reihe Tetrachlorkohlenstoff, Brombenzol und Diphenyl, von denen das vorletzte ein fast doppelt so grosses, das letztere sogar ein mehr als dreimal so grosses *a* besitzt, als das gedrungenere CCl_4-Molekül.

	M	$a \, . \, 10^5$
CCl_4	153·84	2957
C_6H_5Br	156·96	5690
$C_6H_5-C_6H_5$	154·08	10520

Germaniumchlorid und Jodbenzol haben nahezu gleiche Molekulargewichte, doch kommt dem gedrungenern 5-atomigen $GeCl_4$ ein ganz erheblich kleineres a zu als dem 12-atomigen C_6H_5J.

	M	$a \, . \, 10^5$
$GeCl_4$	214·34	4504
C_6H_5J	203·96	6590

Es würde eine Kleinigkeit sein, die Reihe dieser Beispiele um ein vielfaches zu vermehren.

B. Vergleich von Substanzen mit annähernd gleichen a-Werten bei verschiedener Konstitution.

Während wir bisher und zwar unter Ausschluss direkter Isomerien für annähernd gleiche M die a-Werte verglichen haben, ist es auch ganz lehrreich, wenigstens an einigen Beispielen zu übersehen, in welchem Grade bei nahezu gleichem a-Werte der Effekt der Masse durch eine ausgedehnte räumliche Verteilung direkt kompensiert, bzw. überkompensiert werden kann.

So besitzt Äthylen ein grösseres a als Xenon, trotzdem das Molekulargewicht des letztern mehr als viereinhalbmal grösser ist.

	M	$a \cdot 10^5$
$H_2C=CH_2$	28	848
X	128	818

Ebenso hat Triäthylamin ein grösseres a als Zinntetrachlorid, trotzdem dessen M zweieinhalbmal grösser ist.

	M	$a \cdot 10^5$
$(H_3C{-}CH_2)_3N$	101	5415
$SnCl_4$	261	5365

Ferner ist beispielsweise das a des Germaniumchlorids kleiner als das des Toluols oder des Diisopropyls, trotzdem das Molekulargewicht dieser beiden Substanzen nicht die Hälfte desjenigen des $GeCl_4$ beträgt.

	M	$a \cdot 10^5$
$GeCl_4$	214·5	4504
$C_6H_5{-}CH_3$	92	4795
$(H_3C)_2CH{-}CH(CH_3)_2$	86	4596

Auch hier liessen sich die Beispiele beliebig häufen.

C. a-Werte isomerer Verbindungen.

Es war schon weiter oben erwähnt worden, dass ein spezieller Teil der vorliegenden Betrachtungen, nämlich soweit er den Vergleich der a-Werte isomerer Verbindungen betrifft, in engstem Zusammenhange steht mit den schon seit langem bekannten Siedepunktsregelmässigkeiten isomerer Verbindungen. Hierhin gehört in erster Linie die Regel, dass bei isomeren Verbindungen stets die langgestreckte normale mit unverzweigter Kohlenstoffkette den höchsten Siedepunkt besitzt. Unserer obigen Betrachtung entspricht es im Einklang damit, dass der normalen Verbindung der höchste a-Wert zukommt; die möglichst verzweigte, am gedrungendsten gebaute dagegen das kleinste a besitzt, entsprechend dem niedrigsten Siedepunkt bei der obigen Siedepunktsregel.

Dies lehren augenfällig die isomeren Pentane C_5H_{12}, deren Konstitution und a-Werte, sowie Siedepunkte wir hier aufführen.

	$a \cdot 10^5$	Siedepunkt
H H H H H H–C–C–C–C–C–H H H H H H	3789	36–36·5°
H H H C H C H H H–C–C–C–C–H H H H H	3624	30·5–31·5°
H H H C H C H H–C–C–C–H H C H H H H	a unbekannt	9·5°

Dieser Gang der Siedepunkte ist schon von Naumann in diesem und zahlreich ähnlichen Fällen als ein Beleg für einen seiner Hauptsätze über die Siedepunktsregelmässigkeiten isomerer Verbindungen angeführt worden. Naumanns Betrachtungen nehmen zwar im Flüssigkeitszustande eine Polymerisation an, die im Sinne unserer Betrachtungen keineswegs erforderlich ist (bei vorliegendem Beispiel sogar als ausgeschlossen zu betrachten ist), bleiben aber sachlich vollinhaltlich richtig.

Die Zahl der Beispiele für diese Regel liesse sich ebenfalls be-

liebig erweitern, doch wollen wir hier nur auf den oben nachgewiesenen theoretischen Zusammenhang der Siedepunktsfolge mit der Reihe der a-Werte und im übrigen auf das an verschiedenen Stellen[1]) zusammengetragene Material über Siedepunktsregelmässigkeiten bei isomeren Verbindungen hinweisen.

Dagegen müssen wir noch auf einen besonders charakteristischen Fall bei isomeren Verbindungen eingehen, der als Siedepunktsregelmässigkeit von Marckwald entdeckt worden ist, sich aber, wie nicht anders zu erwarten, auch in den a-Werten deutlich widerspiegelt.

Enthalten nämlich zwei isomere Verbindungen zwei oder mehr Halogenatome, so siedet diejenige Verbindung am niedrigsten, in welcher die Halogenatome möglichst nahe aneinander gelagert erscheinen. In unserer Auffassung würden wir sagen: je mehr die schweren Halogenatome einander genähert werden, desto mehr ist die Hauptmasse der Verbindung um einen Punkt vereinigt, und desto kleiner muss demnach der a-Wert ausfallen. Als Beispiel mögen nur die beiden Dichloräthane, Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid angeführt werden.

		$a \cdot 10^5$	Siedepunkt
Äthylenchlorid	H, Cl, H > C — C < H, Cl, H	3370	83·5°
Äthylidenchlorid	H, H, H > C — C < H, Cl, Cl	3010	52·9°

Auch hier kann in Anbetracht des für die Marckwaldsche Siederegelmässigkeit vorliegenden Materials ein weiteres Eingehen unterbleiben.

D. Betrachtung associierter Substanzen.

Zum Schluss noch einige Worte über die a-Werte polymerisierter Substanzen, also solcher, welche anormale Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie aufweisen.

Bei diesen Substanzen können wir, da nicht nur das mittlere Molekulargewicht vergrössert ist, sondern zugleich das einzelne Molekül durch Vermehrung der Atomzahl an Ausdehnung gewonnen hat, einen mehr oder weniger erheblichen Zuwachs des a-Wertes erwarten. Dafür

[1]) Vgl. z. B. Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkte, Vieweg & Sohn, Braunschweig. — W. Marckwald, Über die Beziehungen zwischen den Siedepunkten und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, Berlin 1888.

sind insbesondere z. B. Wasser, ferner die Essigsäure, die Alkohole und die Nitrile gute Beispiele.

So übertrifft der a-Wert des hochgradig polymerisierten Wassers nicht nur bei weitem diejenigen der zwar ein wenig leichtern aber (wie die b-Werte ausweisen) ausgedehntern Moleküle der nicht associierten Substanzen Ammoniak und Methan, die nahe gleiches Molekulargewicht besitzen, sondern sogar die seiner ungleich schwerern typischen Analoga, Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff.

		M	$a \cdot 10^5$
Wasser	$H-O-H$	18	1185
Methan	H\ /H >C< H/ \H	16	366
Ammoniak	H H \ / N | H	17	808
Wasser	$H-O-H$	18	1185
Schwefelwasserstoff	$H-S-H$	34·09	874
Selenwasserstoff	$H-Se-H$	81·22	1050

Ähnliches lehren die folgenden Vergleiche von Methylalkohol mit Methylfluorid und Äthan, sowie von Äthylalkohol und dem isomeren Methyläther, schliesslich der Essigsäure und des damit isomeren Methylformiats.

	M	$a \cdot 10^5$
Methylalkohol H H—>C—O—H H	32·03	1987
Methylfluorid H H—>C—F H	38·02	923
Äthan H H H—>C—C<—H H H	30·05	1125

	M	$a \cdot 10^5$
Äthylalkohol $H_3{\equiv}C{-}CH_2{-}OH$	46·05	2330
Methyläther $H_3{\equiv}C{-}O{-}C{\equiv}H_3$	46·05	1609
Essigsäure $H_3{\equiv}C{-}C({=}O){-}O{-}H$	60·03	3505
Methylformiat $H{-}C({=}O){-}O{-}C{\equiv}H_3$	60·03	2265

Auch bezüglich dieses Gesichtspunktes liesse sich die Reihe der Beispiele leicht erheblich vermehren.

Dabei ist aber bezüglich der Bewertung dieses von associierten Substanzen herrührenden Materials einige Vorsicht geboten, weil zu den Voraussetzungen der van der Waalsschen Gleichung bekanntlich die Unveränderlichkeit des Molekularzustandes gehört und deshalb bekanntlich associierte Substanzen bezüglich aller Konsequenzen der van der Waalsschen Gleichung besonders hohe Abweichungen aufweisen.

Indem wir daher auf eine eingehendere Betrachtung der associierten Substanzen verzichten, fassen wir den Inhalt unserer Ausführungen folgendermassen zusammen.

Zur Erlangung eines genauern Überblickes über die Kohäsionskräfte, welche zwischen gleichartigen Molekülen von Gasen und Flüssigkeiten auftreten, ist es vorteilhaft, die Molekularkräfte nicht als von dem Massenmittelpunkt der Molekel ausgehend anzunehmen, sondern sie als an den einzelnen Teilen des Moleküls lokalisiert zu betrachten. Diese Auffassung führt zu einer Reihe von Konsequenzen, die sich nicht nur an der Hand der a-Werte der van der Waalsschen Gleichung verifizieren lassen, sondern auch zum Teil zur Deutung schon bekannter Siedepunktsregelmässigkeiten führen.

Danzig-Langfuhr, im Februar 1909.

Über die Basizität der Säuren und die Konstitution einiger anomaler saurer Salze.

Von

G. Bruni.

Die Frage nach der Basizität oder Wertigkeit der Säuren ist von je eine der Hauptfragen der allgemeinen und systematischen Chemie gewesen; sie hat bekanntlich in mehreren Perioden der Entwicklungsgeschichte unserer Wissenschaften eine wesentliche Rolle gespielt, so z. B. bei dem Streit zwischen der dualistischen und der unitarischen Theorie, und bei der Entstehung der Valenzlehre.

Die einwandfreie Feststellung der Basizität einer bestimmten Säure ist oft keine leicht zu lösende Aufgabe, besonders wenn die Säuren oder ihre Anhydride der Bestimmung der Molekulargrösse durch Gas- oder Dampfdichtemessungen nicht zugänglich sind. Die kryoskopische Methode allein kann bei starken Säuren oder Salzen kaum helfen, denn wir haben mit zwei Unbekannten, nämlich dem Molekulargewicht selbst einerseits, und dem Dissociationsgrad anderseits zu tun.

In mehreren Fällen kann man als Hilfsmittel den Isomorphysmus mit Säuren oder Salzen anderweitig bekannter Konstitution benutzen. Manchmal kann man auch Derivate nichtelektrolytischer Natur, gewöhnlich Alkylester, mit Erfolg hinzuziehen. Immerhin gibt es Fälle, welche auch auf diesem Wege nicht zu lösen sind und es bestehen noch heutzutage Fragen, welche heiss umstritten werden.

Ich brauche nur auf die hochinteressante Diskussion hinzuweisen, welche sich in der letzten Zeit über die Basizität der Unterphosphorsäure entsponnen hat[1]). Hier führen die beiden letzterwähnten Wege zu entgegengesetzten Resultaten. Während das Molekulargewicht der Methyl- und Äthylester für die einfache Formel H_2PO_3 einer zweibasischen Säure spricht, würde der Isomorphysmus der Natriumunterphosphate mit den Pyrophosphaten[2]) dagegen zu der doppelten Formel $H_4P_2O_6$ einer vierbasischen Säure führen.

Klärende Einflüsse hat die Lehre von der elektrolytischen Disso-

---

[1]) Rosenheim, Stadler und Jacobson, Ber. d. d. chem. Ges. **39, 2837** (1906); Rosenheim u. Pritze, ebenda **41,** 2708 (1908); Parravano u. Marini, Rend. Acc. Lincei [5], **15,** II, 203, 305 (1907).

[2]) Dufet, zitiert nach Groth, Chem. Kristallographie II, 780, 784, 790, 792.

ciation, deren 25jähriges Bestehen wir mit Recht feiern, auf diesem Gebiete ausgeübt. Es ist gerade dieser einer der Punkte, wo die Ionenlehre der reinen Chemie die glänzendsten Verdienste geleistet hat. Es wäre ganz überflüssig, dieselben hier anzuführen.

Erwähnt sei nur, wie die sogen. Ostwaldsche Valenzregel mehrere noch strittige Fragen zu lösen ermöglicht hat. Doch ist dieselbe kein allgemeines und streng geltendes Gesetz, und in manchen Fällen, wie in dem oben erwähnten bei der Unterphosphorsäure lässt sie uns im Stich.

Ein wichtiges Hilfsmittel bietet uns alsdann die vollständige Untersuchung der Leitfähigkeitskurven während der fortschreitenden Neutralisation einer Säure mit einer Base. Diese Methode ist schon von mehreren Forschern, darunter D. Berthelot, Miolati, Küster, Whitney, Mazzuchelli, Thiel und Römer u. a., mit Erfolg angewandt worden. Solche Kurven weisen bekanntlich einen scharfen Knick im Neutralisationspunkte auf. Ist die Säure mehrbasisch, so können bei den Punkten, welche der teilweisen Neutralisation, d. h. der Zusammensetzung eines sauren Salzes entsprechen, ebenfalls Knickpunkte auftreten.

Diese Knickpunkte sind natürlich besonders scharf, wenn, wie in den meisten Fällen, den verschiedenen Wasserstoffatomen der Säure ein sehr verschiedener Dissociationsgrad zukommt. Ist dies nicht der Fall, so können die Knicke weniger deutlich auftreten oder sogar ganz verschwinden.

Über diesen Gegenstand habe ich mit meinen Schülern in letzter Zeit eine sehr ausgedehnte Untersuchungsreihe ausgeführt, deren Resultate zum Teil schon a. a. O. veröffentlicht worden sind[1]), zum Teil demnächst zur Publikation gebracht werden. Hier sei es mir gestattet, die mehr chemische Seite der Frage zu betrachten.

Zu diesen Untersuchungen wurde ich durch den Gedanken geführt, auf diesem Wege zur Lösung einer Frage beitragen zu können, welche mit derjenigen der Basizität der Säuren und mit der Valenzlehre eng verknüpft ist, nämlich der Konstitution einiger anomalen sauren Salze.

Als ein charakteristisches Merkmal der mehrbasischen Säuren wird wohl in allen Lehrbüchern der anorganischen Chemie die Fähigkeit, saure Salze zu bilden, angegeben.

Dass diese keinen Unterschied zwischen einbasischen und mehrbasischen Säuren darstellt, ist aber längst bekannt, denn saure Salze

---

[1]) Rend. Acc. Lincei [5], **17**, II, 295 (1908; vorgestellt 2. August); Zeitschr. f. Elektrochemie, **14**, 701, 729, 823 (1908).

von einbasischen Säuren sind sehr zahlreich vorhanden. Es seien hier einige typische Beispiele dafür angeführt. Ich möchte für solche die Bezeichnung „ultrasaure“ Salze vorschlagen. Um von den allbekannten Fluorhydriden nicht zu sprechen, weise ich auf die sauren Kaliumjodate KJO_3, HJO_3 und $KJO_3 . 2\,HJO_3$[1]) und sauren Nitrate KNO_3, HNO_3, $KNO_3 . 2\,HNO_3$[2]).

Bei organischen Säuren finden wir saure Formiate: $KCHO_2 . HCHO_2$, $NaCHO_2 . HCHO_2$; saure Acetate: $KC_2H_3O_2 . C_2H_4O_2$, $KC_2H_3O_2 . C_2H_4O_2$, $NaC_2H_3O_2 . C_2H_4O_2$, $NaC_2H_3O_2 . 2\,C_2H_4O_2$ usw.; saure Chloracetate, Trichloracetate und zahlreiche andere[3]).

Auch bei mehrbasischen Säuren finden sich ultrasaure Salze. Es seien hier als anorganische Beispiele Sulfate wie $KHSO_4 . H_2SO_4$, Phosphate, wie $KH_2PO_4 . H_3PO_4$[4]) usw. angeführt. Noch zahlreicher finden wir solche Verbindungen in der organischen Chemie, wo als Typus das allgemein bekannte Kaliumtetraoxalat gelten kann; ferner haben wir: saure Malonate $KHC_3H_2O_4 . C_3H_4O_4$[5]), saure Succinate $KHC_4H_4O_4 . C_4H_6O_4$ usw.

Ausser den ultrasauren Salzen gibt es noch „untersaure“ Salze, unter denen das bestbekannte das sogen. „Dreiviertelsulfat“ $KHSO_4 . K_2SO_4$ ist, zu welchen in letzter Zeit noch mehrere Analoge hinzugefügt worden sind[6]).

In den meisten Lehrbüchern sind diese Verbindungen, wohl mit Ausnahme des Kaliumfluorhydrats und des Kleesalzes, einfach totgeschwiegen: sie werden als minder wichtig, ja als für das herrschende System unbequem zu den breiteren Handbüchern relegiert, welche ja „nur für Erwachsene“ bestimmt sind, wo sie somit die Klarheit der erlernten Theorien im Kopf der Anfänger nicht stören können. Dass dieses Vorgehen nicht eben sehr rationell ist, braucht nicht näher erörtert zu werden.

Was die Erklärung der Konstitution dieser sauren Salze betrifft, so hat man dieselbe immer als Molekularverbindungen betrachtet; in mehr befriedigender Weise lassen sie die neuern Theorien von Werner und von Abegg als durch Betätigung von Neben- oder Kontravalenzen entstanden erscheinen.

---

[1]) Abegg, Handb. d. anorg. Chemie, III, 1, S. 374.

[2]) Groschaft, Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 1489 (1904).

[3]) Beilstein, Handb. d. org. Chemie, I. 394, 401, 468, 470.

[4]) Stortenbecker, Rec. trav. Pays Bas **21,** 401 (1902). — Parravano, Rend. Acc. Lincei [5], **17,** II, 33 (1908).

[5]) Beilstein, Handb. d. org. Chemie, I, 649, 650, 655.

[6]) Stortenbecker, loc. cit.; D'Ans, Zeitschr. f. anorg. Chemie **49,** 356 (1906).

Auch im Lichte der letztern Theorien erscheinen somit diese eigenartigen Stoffe als Verbindungen anderer Ordnung als die neutralen und die normalen sauren Salze.

Fragt man nun, inwieweit diese Annahme durch experimentelle Tatsachen gestützt und bewiesen ist, so müssen wir antworten, dass von einem in diesem Sinne wirklich entscheidenden Beweismaterial nicht die Rede sein kann. Die Methode der Phasenlehre (Bestimmung von Löslichkeitskurven, Erstarrungskurven usw.) kann bekanntlich keinen Unterschied zwischen beiden Typen feststellen.

Nicht einmal von einer kleinern Stabilität dieser Salze im Vergleich mit den normalen sauren Salzen kann man im allgemeinen sprechen. Das typische normale saure Salz, Kaliumbisulfat, ist nicht ohne Zersetzung löslich und nur in Anwesenheit eines Überschusses von Schwefelsäure ist es beständig; während ein ultrasaures Salz wie Kaliumtetraoxalat sich ganz stabil löst.

Dass der Bildung dieser anomalen Salze das Vorhandensein eines besonderen komplexen Anions entspricht, kann schwerlich ausgeschlossen werden. Dass solche komplexe Anionen existieren, ist dagegen in manchen Fällen, wie bei Flusssäure und Jodsäure[1]), behauptet worden.

Ich wollte nun versuchen, ob zur Entscheidung dieser Frage die oben erwähnte Methode, d. h. die Untersuchung der Leitfähigkeitskurven während der Neutralisation, beitragen könnte. Sind in der Tat solche komplexe Anionen vorhanden, so dürfte mindestens in einigen Fällen der Zusammensetzung dieser anomalen Salze ein Knick der Leitfähigkeitskurve entsprechen.

Von diesem Gedanken geleitet, habe ich die Herren Pellini und Pegoraro veranlasst, die Fluorwasserstoffsäure nach dieser Methode zu studieren. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Leitfähigkeit durch allmähliches Fortschreiten der Neutralisation zuerst sinkt und dann wieder steigt. Bei der dabei angewandten Verdünnung ($V = 173$) fand sich ein Minimalwert genau bei der halben Neutralisation; es schien somit der Schluss gerechtfertigt, dass die Flusssäure sich wie eine zweibasische Säure verhält[2]).

Da aber die Gestalt der Kurven sich mehr einem flachen Minimum als einem Knick näherte, so schien es ratsam, die Leitfähigkeitskurven auch bei höhern und niedrigern Konzentrationen zu untersuchen. Die Erfahrung lehrte, dass dies tatsächlich notwendig war und dass der

---

[1]) Liebknecht, Dissertation, Berlin 1899, zitiert nach Abegg, Handb. d. anorg. Chemie II, 1, 374.

[2]) Rend. Acc. Lincei [5], **16**, II, 273 (1907).

frühere Schluss ein Trugschluss war. Bei höhern Verdünnungen verschieben sich die Minima mehr und mehr nach der Seite des neutralen Salzes, bei niedrigen nach der Seite der freien Säure[1]. Es muss wirklich als ein ganz merkwürdiger Zufall bezeichnet werden, dass bei der früher ganz zufälligerweise gewählten Verdünnung das Minimum gerade bei der halben Neutralisation fällt.

Da nun Fälle von derartigen Minima uns damals nicht bekannt waren[2] und ohnehin die Flusssäure ein ganz merkwürdiger Stoff ist, so beschloss ich, die Frage gründlicher zu studieren. Daraus kamen die ausgedehnten Untersuchungen, von welchen oben die Rede war. Dabei wurde festgestellt, dass das Auftreten von Leitfähigkeitsminima eine ganz allgemeine Erscheinung ist, auch bei einbasischen Säuren.

An einbasischen organischen Säuren wurden als Beispiele der verschiedenen Stärkegrade Essigsäure, Ameisensäure, Monochloressigsäure, Cyanessigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure angewandt[3].

Diese Minima kommen zustande durch die entgegengesetzte Wirkung der Erhöhung des Dissociationsgrades einerseits und der Ersetzung der schnellwandernden H-ionen durch die viel trägern Metallionen andrerseits. Sie verschieben sich allgemein mit steigender Dissociationskonstante der Säuren und wachsender Verdünnung nach der Neutralisationsseite. Sie haben somit keine stöchiometrische Bedeutung.

Dieselbe Beobachtung machten gleichzeitig und unabhängig, auf ein reiches Versuchsmaterial gestützt, Thiel und Römer[4], deren experimentelle Ergebnisse mit den unsrigen vollkommen übereinstimmen.

Es ist mir dann gelungen, eine Theorie der betreffenden Erscheinungen mathematisch zu entwickeln[5] und zu zeigen, dass die Leitfähigkeit der verschiedenen Mischungen, wie die Lage der Minima sich aus den allgemeinen Gesetzen der Elektrochemie mit sehr befriedigender Annäherung rechnerisch voraussehen lassen. Aus dieser Theorie folgt, dass Minima immer vorhanden sein müssen, wenn die freie Säure weniger als das neutrale Salz leitet, was durch neue Versuche bestätigt wurde[6].

---

[1] Die experimentellen Resultate werden demnächst von den Herren Pellini und Sandonnini a. a. O. ausführlich veröffentlicht werden.

[2] Ein Fall war zwar von A. Mazzucchelli (Rendic. Società chimica di Roma, 1905, **92**) beobachtet worden, allerdings bei einer mehrbasischen organischen Säure (Asparaginsäuren); die Arbeit war uns aber leider entgangen.

[3] Versuche von A. Aita, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 701 (1908).

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 711 (1908).

[5] Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 729 (1908).

[6] Versuche von C. Sandonnini, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 823 (1908).

Unter den sechs oben angeführten einbasischen Säuren bilden wenigstens vier (Ameisen-, Essig-, Monochlor- und Trichloressigsäure) ultrasaure Salze (s. o.). Bei den entsprechenden Punkten zeigen aber die Leitfähigkeitskurven nicht die geringste Deutung für das Vorhandensein eines Knickes.

Ferner wurden auch mit Jodsäure Versuche ausgeführt[1]. Auch hier wurde bei dem Punkt, welcher dem sauren Jodat entspricht, kein Knick gefunden. Bei allen diesen Versuchen wurden parallele Versuchsreihen bei den verschiedensten Verdünnungen ausgeführt (meistens von $V = 1$ bis $V = 1024$). Auf die konzentriertern Lösungen wurde besonderes Gewicht gelegt, weil bei denselben die komplexen Ionen der anomalen Salze, wenn überhaupt existenzfähig, wahrscheinlich eine grössere Stabilität zeigen dürften.

Es wurden alsdann als zweibasische Säuren: Bernsteinsäure, Malonsäure, Weinsäure, Citrakonsäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Acetylendikarbonsäure; als dreibasische: Zitronensäure und Akonitsäure untersucht[2]. Minima kommen auch hier immer vor, wenn die freie Säure weniger als das neutrale Salz leitet.

Bei Malon-, Citrakon-, Maleinsäure ist, wie bei den beiden dreibasischen Säuren, die Bildung der normalen sauren Salze durch deutliche Knicke gekennzeichnet. Bei den übrigen Säuren sind solche Knicke undeutlich oder nicht vorhanden. Von Knicken, welche der Zusammensetzung von ultrasauren Salzen (Tetraoxalaten, Tetramalonaten, Tetrasuccinaten) entsprechen, findet sich auch hier keine Spur.

Wie man sieht, sind unsere Resultate, insofern sie sich auf die hier behandelte Frage beziehen, durchaus negativ ausgefallen.

Während die Bildung der normalen sauren Salze in den meisten Fällen, wie u. a. aus den Arbeiten von Miolati, Mazzucchelli, Thiel und Römer und von mir hervorgeht, durch Richtungsänderungen der Leitfähigkeitskurven begleitet ist, findet dagegen bei der Entstehung der anomalen sauren Salze eine solche Erscheinung nie statt.

Obwohl diesen negativen Resultaten keine entscheidende Beweiskraft zuerkannt werden darf, ist es aber unleugbar, dass dieselben mehr zugunsten der heutigen Auffassung sprechen, nämlich: dass diese anomalen Salze wirkliche Verbindungen anderer Ordnung sind, als die normalen Salze.

---

[1] Versuche von G. Nadalini, noch nicht veröffentlicht.

[2] Versuche von C. Sandonnini, noch nicht veröffentlicht.

Padua, Chemisches Institut der Universität, Februar 1909.

Sulla sopratensione in solventi organici.

Di

G. Carrara.

Con 1 figura nel testo.

Le velocità di attacco degli acidi verso i metalli nei solventi diversi dall'acqua, presentano talvolta dei fenomeni che sembrano costituire una eccezione alla completa estensione della teoria della dissociazione elettrolitica ai solventi non acquosi, che invece per tante prove risulta confermata.

Fino dal 1897 F. Zecchini[1]) studiando le velocità di attacco dell'acido cloridrico disciolto in diversi solventi verso lo zinco, ha osservato che in alcuni solventi, come p. es. nell'etere, la velocità d'attacco è maggiore che nelle corrispondenti soluzioni acquose.

Osservazione eguale ha fatto Kahlenberg[2]) nelle soluzioni benzoliche, inoltre questo autore ha osservato che se si immerge nella soluzione benzolica di acido cloridrico una coppia zinco platino, l'idrogeno si svolge allo zinco e non al platino come avviene nelle soluzioni acquose. Patten[3]) estese a molti metalli ed a diversi solventi questi studi sull'attacco dell'acido cloridrico, concludendo che il modo col quale esso avviene è così diverso che non è possibile trarre una unica conclusione, così per esempio mentre l'acido cloridrico nel benzolo secco attacca lo zinco non attacca il magnesio.

Evidentemente non è la concentrazione degli idrogeno ioni presenti che determina queste differenze di comportamento, perchè, come è noto, tanto l'etere quanto il benzolo sono fra i solventi quelli che posseggono il più basso potere dissociante, e le soluzioni di acido cloridrico in questi solventi hanno conducibilità elettrica ordinariamente assai piccola in confronto delle corrispondenti soluzioni acquose. Neppure la formazione di sali insolubili può essere invocata, perchè appunto nelle soluzioni eteree e benzoliche questa è stata osservata in larga misura.

---

[1]) Gazzetta Chimica italiana **27,** I. (1897).
[2]) Journ. of physic. Chemistry **6,** 1; Jahrb. d. Elektroch. **9,** 47 (1902).
[3]) Journ. of physic. Chemistry **7,** 153; Jahrb. d. Elektroch. **10,** 173 (1903).

Secondo M. Geiger[1]) e Kahlenberg[2]) i fenomeni che si manifestano nell'attacco dei metalli mancano in quello dei carbonati dove sembra che le cose procedano in modo più semplice.

Zecchini crede che vi possa essere una relazione fra le velocità d'attacco e le tensioni di vapore del solvente, nel senso che una maggiore volatilità di quest'ultimo favorisce la velocità della reazione. Tutti questi fatti dimostrano che assai probabilmente una grande influenza possa essere esercitata dallo strato di idrogeno che aderisce al metallo perchè questo possa svolgersi allo stato libero. Cosicchè a parità d'altre circostanze questo strato gassozo possa assumere spessore diverso a seconda del solvente.

Di questo strato gassozo non è possibile fare una misura diretta, si può soltanto misurare la sopratensione necessaria a determinare lo sviluppo gassozo durante l'elettrolisi.

La sopratensione è stata fin qui considerata soltanto come dipendente dalle proprietà dell'elettrodo e sopratutto della sua capacità di occludere il gas, però non si può escludere che la natura e le proprietà del solvente possano influire.

Le recenti belle ricerche di Möller[3]) dimostrando il parallelismo della sopratensione con la tensione capillare, col variare della temperatura sono un valido argomento a favore dell'influenza del solvente sulla sopratensione.

Disgraziatamente le misure dirette di sopratensione nei casi più interessanti, come per le soluzioni eteree e benzoliche, sono difficilmente accessibili in causa della loro piccolissima conducibilità. Per le soluzioni negli alcool o altri solventi analoghi non si hanno quelle differenze caratteristiche con le soluzioni acquose che possono far risultare una grande differenza anche nelle sopratensioni; molto più che, come è noto, i valori della sopratensione nell'acqua oscillano in limiti abbastanza estesi a seconda del metodo di misura impiegato, della densità della corrente ec.

Ho creduto tuttavia non privo di interesse fare alcune esperienze per i casi più accessibili, di confronto con le soluzioni acquose di eguale concentrazione.

Ho scelto per questo scopo le soluzioni normali di acido solforico e di idrato potassico negli alcooli metilico ed etilico come quelle che, avvicinandosi per il comportamento all'acqua, mi permettevano di usare

---

[1]) Gazzetta Chimica italiana **30**, I. (1900).

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 226 (1908).

per tutti l'identico metodo e apparecchio. È vero che in questo modo, dato il diverso potere ionizzante, si aveva una concentrazione ionica diversa nei vari solventi; ma di ciò non ho creduto, in queste prime esperienze, di preoccuparmi, perchè l'influenza della concentrazione per eguale densità di corrente è molto piccola, secondo i risultati di Tafel[1]).

Il metodo di misura seguito è quello descritto da Cohen e Dannenberg[2]). Si determinano cioè le sopratensioni costruendo la nota curva delle variazioni delle tensioni, fra il catodo del metallo che si studia e un elettrodo a idrogeno immerso nella stessa soluzione, col variare delle intensità della corrente.

Anche l'apparecchio è eguale a quello descritto dai cennati autori, consta cioè di tre provette fra loro comunicanti al fondo per mezzo di tubi quasi capillari. Nella provetta centrale si immerge il metallo che si studia sotto forma di un filo saldato a un tubetto di vetro; in una delle provette laterali è immersa una lamina di platino che costituisce l'anodo, la terza provetta è fornita di due tubulature una in basso e una in alto le quali servono all'entrata e all'uscita di una corrente di idrogeno, in essa sta una lamina di platino platinata parzialmento immersa nella soluzione. Questa terza provetta in altre parole serve per l'elettrodo a idrogeno col quale si determina la differenza di potenziale al catodo usando il solito metodo della compensazione.

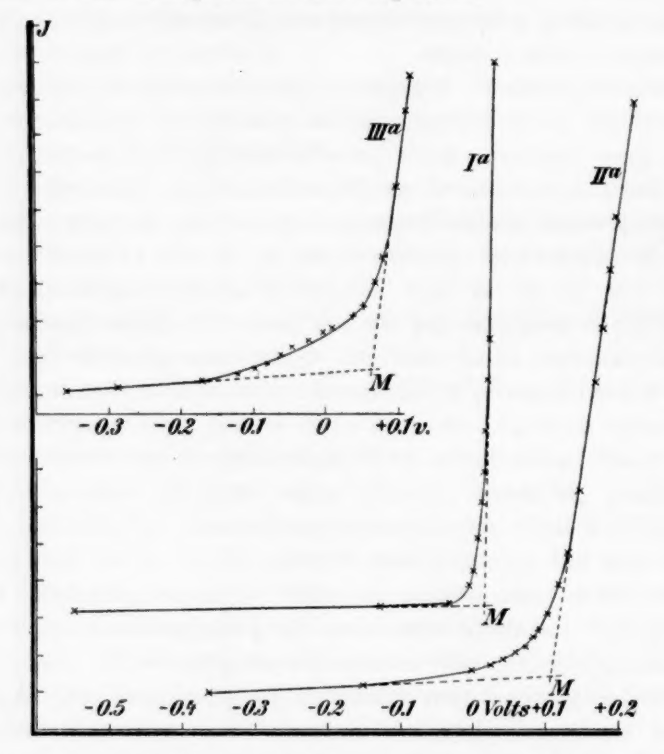
Il metallo usato veniva pulito accuratamente con carta smerigliata finissima, gli alcool impiegati erano purificati e deaquificati con ogni cura e il titolo della soluzione determinato e controllato al principio e alla fine di ogni serie di misure. Le prime due provette dell'apparecchio erano chiuse con adatti turaccioli, attraverso i quali possavano due tubetti di vetro, uno che proteggeva la conduttura dei due elettrodi e l'altro che serviva allo svolgimento del gas prodotto dall'elettrolisi. Queste ultime tubulature portavano, nelle esperienze con soluzione alcooliche, adatti tubi essicanti. Cosi pure, tubi essicanti e adatte bolle di lavaggio contenenti la stessa soluzione esaminata, precedevano la tubulatura attraverso la quale entrava l'idrogeno nell'apparecchio funzionante da elettrodo a idrogeno sopra descritto. L'immersione del platino platinato nella soluzione alcoolica si faceva solo dopo aver espulso tutta l'aria dell'apparecchio. Le misure vennero sempre fatte dopo un minuto della chiusura del circuito elettrolizzatore. Dopo questo tempo si misurava l'intensità della corrente elettrolizzante con

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 641 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 609 (1901).

un galvanometro Desprez d'Arsonval opportunamente shuntato. La curva veniva costruita ponendo sulle ordinate le deviazioni galvanometriche lette e sulle ascisse le differenze di potenziale misurate.

Succede talvolta che l'angolo il quale deve determinare la sopratensione è sostituito da una curva più o meno ampia e regolare che rende difficile di apprezzare con esattezza il valore cercato.

Questo fenomeno si verifica anche in soluzioni aquose ed è causato, come già osserva Möller[1]), dalla corrente residua dovuta allo scaricarsi di altri ioni presenti come impurezza.



Nelle soluzioni di solventi organici questa causa di incertezza viene aumentata per i fenomeni di depolarizzazione dovuti ai prodotti di ossidazione del solvente, formatisi sia per azione dell'ossigeno atmosferico sia per diffusione al catodo dei liquidi anodici.

In questi casi si deve necessariamente scegliere come valore della sopratensione un punto situato fuori della curva e corrispondente all'incontro del prolungamento della due branche rettilinee, come avviene

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 235 (1908).

per esempio nella curva I. Il valore così determinato non differisce sensibilmente dal valore reale quando si tratta di curve a piccoli archi; ma se, come avviene talvolta, le curve sono piuttorto ampie e hanno dei tratti costituiti da archi di diverso raggio, come succede per esempio nella curva III; si hanno delle incertezze sul vero valore della sopratensione. Ciò può dipendere dai fenomeni di depolarizzazione sopra accennati, ma anche può essere indizio dell'esistenza di più valori della sopratensione. In questo caso il punto M. rappresenta però meglio l'andamento generale del fenomeno e può essere considerato come corrispondente al massimo valore che la sopratensione può assumere.

È noto del resto dalle ricerche di Tafel[1]) e di Möller[2]) come possano ottenersi valori diversi della sopratensione di uno stesso metallo nello stesso elettrolite a seconda che questo è più o meno saturato di idrogeno prima dell'esperienza, le differenze sono talvolta molto forti, per esempio l'argento, secondo le ricerche di Möller[3]), può dare differenze di 0·1 volta. Nei solventi organici lo stesso fenomeno si verifica pure, ma data la difficoltà di interpretare, allo stato attuale delle ricerche, i diversi punti ottenuti, mi limito qui a riprodurre soltanto i valori massimi corrispondenti ai punti M delle curve. Le curve sopra descritte nella figura sono state ottenute col platino liscio nelle soluzioni normali di acido solforico rispettivamente: la I^a^ in acqua, la II^a^ in alcool metilico, e la III^a^ in alcool etilico.

Materiale catodico	Acqua		Alcool metilico	Alcool etilico	
	secondo *Möller*				
Pt liscio	0·08	0·02 0·04 0·10 (*)	0·10	0·05	I due valori ottenuti da Möller per *Ag* rappresentano quelli che si hanno col variare della saturazione dell'elettrodo di *H* che vennero distinti in valori di elevazione e valori di depressione.
Fe	0·23	0·21 (*)	0·26 (*)	0·23 (*)	
Co	—	0·25	0·20	0·27	
Ni	0·29	0·27	0·22	0·28	
Au	—	0·35	0·23	0·25	
Ag	0·495 0·39	0·38	0·23	0·25	
Cu	0·415	0·42	0·22	0·28	
Al		0·42	0·33	0·34	
Cd		0·60 (*)	0·58 (*)	0·63 (*)	
Mg		0·70 (*)	0·67 (*)	0·71 (*)	
Pb	0·78	0·97	0·23	0·23	
Hg	0·80	0·83	0·77	0·56	

Raccolgo nella seguente tabella i valori ottenuti, di confronto con quelli ottenuti nelle analoghe condizioni da Möller[4]) in soluzione acquo-

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit.

sa. I valori segnati con un asterisco (*) sono stati ottenuti con soluzioni normali di potassa. Le esperienze furono fatte a 19°—20°, i valori sono dati in volta.

I valori della sopratensione in soluzione acquosa fin qui misurati dai vari autori non sono fra loro confrontabili, sia per la differenza del metodo di misura, sia per la differenza della concentrazione, della densità di corrente impiegata, o per lo stato di maggiore o minore saturazione dell'ellettrodo; è perciò tanto più da notarsi il fatto che i valori da me trovati coincidono con quelli dati da Möller salvo per il piombo per il quale io ho trovato valori un poco più elevati, dovuti probabilmente allo stato della superficie o alla diversa saturazione di idrogeno nel metallo prima della misura.

Esaminando i risultati ottenuti appare subito che in generale nelle due soluzioni alcooliche si ottengono valori molto vicini fra loro per lo stesso metallo, in qualche caso anche addirittura eguali. Sembra che per un certo numero di metalli nelle soluzioni alcooliche tendano a scomparire le caratteristiche differenze esistenti fra la sopratensione di diversi metalli in soluzione acquosa.

Così per esempio nell'alcool metilico i valori della sopratensione per il *Fe*, *Co*, *Ni*, *Au*, *Ag*, *Cu*, *Pb* oscillano fra 0·20 e 0·26 volta e nella soluzioni in alcool etilico gli stessi metalli danno valori che oscillano fra 0·23 e 0·28 volta.

Confrontate con quelle ottenute in soluzione acquosa per lo stesso metallo, le sopratensioni negli alcooli studiati sono più piccole nel maggior numero dei metalli, e per qualcuno sono eguali.

Le maggiori differenze si riscontrano nel *Pb* e nel *Cu*, si ottengono valori eguali per *Mg* e *Cd* in soluzione alcalina. Se questo possa provenire oltre che dalla natura del solvente da quella dell'elettrolite non si può dire per ora. Come pure non è possibile ancora stabilire se questa influenza del solvente sia in relazione a qualche sua proprietà fisica come sembra probabile; perciò è necessario lo studio di un maggior numero di solventi, ciò che mi propongo di fare in seguito. Per intanto si può concludere:

La natura del solvente può influire sulla sopratensione catodica dei metalli e questo può spiegare le anomalie di comportamento che si osservano nell'attacco dei metalli per parte di acidi disciolti in solventi diversi dall'acqua.

Prima di chiudere ringrazio il Dr. A. Coppadoro che mi ha aiutato nelle presenti ricerche.

Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Milano.

Die kritischen Volume und die Dichtekurven der Lösungen.

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 6 Figuren im Text.)

1. Unter den charakteristischen Merkmalen, welche die umfangreiche Klasse der Lösungen von den reinen Stoffen trennen, ist ein Unterschied bemerkenswert, welcher beim Studium der kritischen Erscheinungen zwischen den beiden genannten Gruppen auftritt. Er äussert sich im folgenden.

Erwärmt man eine Reihe von Röhren, welche mit einer reinen Substanz bis zu verschiedenen Höhen luftfrei gefüllt sind und ständig geschwenkt werden, bis auf die kritische Temperatur, so sieht man, wie die Temperatur, bei welcher die Grenze zwischen beiden Phasen verschwindet, mit steigendem Füllungsgrad stetig zunimmt, in einem gewissen Intervall der Füllungsgrade (in der Nähe von 0,33) nahezu konstant bleibt, um bei noch grössern Füllungsgraden wiederum ständig abzunehmen. Solange die Grenztemperatur steigt, verschwindet der Meniskus im untersten Teil des Rohres in Gestalt eines Tropfens; in dem Intervall der Unveränderlichkeit der Grenztemperatur verschwindet er in der Röhre selbst unter Erscheinungen, welche man als kritische bezeichnet, und verschwindet im obern Teil der Röhre als kleines Dampfbläschen, sobald die Grenztemperatur wieder zu fallen beginnt.

Ganz anders in Lösungen schwer flüchtiger Stoffe. Auch hier treten dieselben drei Möglichkeiten ein, wie bei reinen Flüssigkeiten: das Verschwinden der Grenze unten bei zu kleinen Füllungsgraden und das Verschwinden der Dampfblase oben bei zu grossem Füllungsgrade. Auch hier treten dieselben wohl bekannten kritischen Erscheinungen auf, wenn die Grenze der Phasen in dem mittlern Teil der Röhre verschwindet, Erscheinungen, welche sich von den kritischen Phänomenen in reinen Flüssigkeiten auf den ersten Blick in keinem Punkt unterscheiden. Aber ein Maximum der Grenztemperatur tritt

hierbei nicht auf, die Grenztemperatur fällt stetig in dem Masse, wie der Füllungsgrad steigt.

Zeichnet man für eine „reine" Flüssigkeit in einem Koordinatennetz als Ordinaten die Grenztemperaturen, die Füllungsgrade (oder genauer die mittlern Dichten) als Abszissen, so erhält man die aus den klassischen Untersuchungen von Cailletet und Mathias und von Sidney Young wohl bekannten Parabeln, „Dichtekurven", in deren Gipfel immer die kritische Temperatur liegt. Man kann auf diese Weise durch Beobachtung einer Reihe von Röhren gleichzeitig mit der kritischen Temperatur auch die kritische Dichte bestimmen[1]).

Welche Form kommt aber den Dichtekurven der Lösungen zu? Um auf diese Frage eine Antwort zu finden und auch die Veränderungen der kritischen Volume durch gelöste Substanzen näher kennen zu lernen, habe ich die nachfolgenden Versuche angestellt. Ich habe mich nur auf drei prägnante Beispiele beschränkt, der verschiedenen Flüchtigkeit der gelösten Substanzen Rechnung tragend, und zwar:

1. Naphtalin in Äthyläther,
2. Phenanthren in Methylchlorid und
3. Kaliumjodid in Methylalkohol.

2. Phenanthren in Methylchlorid. Zur Realisierung der Dichtekurve (v, t-Kurve) einer Lösung waren folgende Manipulationen notwendig:

1. Füllung mehrerer Röhren mit Lösungen derselben Konzentration,
2. Ermittlung der mittlern Dichte δ der Röhrchen und
3. Bestimmung der Grenztemperatur ϑ.

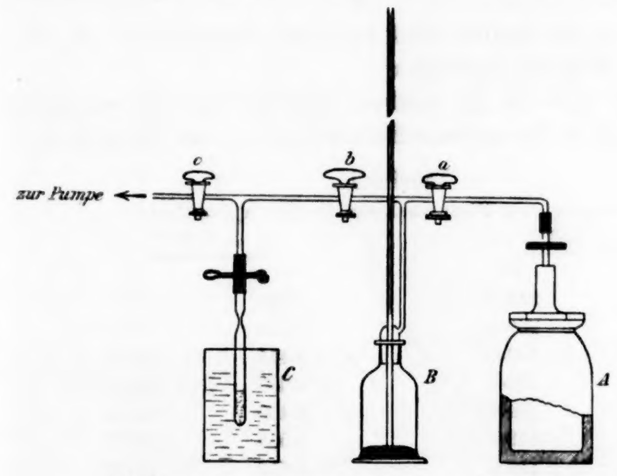
Von diesen drei Operationen gestalteten sich die beiden letzten ebenso einfach wie bei reinen Flüssigkeiten, so dass in dieser Hinsicht der a. a. O. beschriebenen Anordnung nichts Neues hinzugefügt werden kann.

Nur der Füllung der Röhren seien hier einige Worte gewidmet. Die Schwierigkeit lag darin, dass die gelöste Substanz und das Lösungsmittel einzeln in das Versuchsrohr eingeführt werden mussten. Um hierbei die gewünschte Konzentration zu treffen, welche für die ganze Serie nach Möglichkeit gleich sein sollte, wurden eine Anzahl von Röhrchen mit verschiedenen gewogenen Mengen der Substanz beschickt und dann gemessene Mengen des Methylchloridgases in die Röhrchen eingepresst und darin kondensiert, wozu der in Fig. 1 abgebildete Apparat diente.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 199 (1904).

Nachdem die Messflasche *B* und das Versuchsrohr *C* durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit CH_3Cl von Luft möglichst vollständig befreit wurden, wird das Gas aus der kalorimetrischen Bombe *A* in die Messflasche bis zu einem gewissen Überdruck eingeleitet. Die Mess-



Füllung der Versuchsröhren mit Methylchlorid.
A = Kalorimetrische Bombe mit CH_3Cl. *B* = Messflasche. *C* = Versuchsrohr.
Fig. 1.

flasche ist eine gewöhnliche Drechselsche Waschflasche von etwa 250 ccm Inhalt, deren bis auf den Boden reichendes Rohr durch Anschmelzen einer engen Röhre auf 1 m verlängert wurde. Letztere ist mit einer Millimeterteilung versehen. Auf dem Boden der Messflasche befindet sich Quecksilber, welches bei Überdruck in die geteilte Röhre hineingetrieben wird und den Druck anzeigt. Die abgelesene Höhe des Quecksilbers sei h_1. Dann wird der Hahn *a* geschlossen, *b* geöffnet und das Gas bei geschlossenem Hahn *c* in das vorher evakuierte Versuchsrohr *C* hineingelassen, bis das Quecksilberniveau in der Messflasche den gewünschten Stand h_2 erreicht hat. Das Versuchsrohr befindet sich währenddessen in einem Kühlgemisch von Schnee und Chlorkalcium, und das Methylchlorid wird flüssig. Dann wird *b* geschlossen und das Rohr an der verengten Stelle zugeschmolzen, nachdem der Überdruck durch Kondensation des Gases gewichen ist.

Ist *v* das Volumen der Messflasche und *T* ihre absolute Temperatur, dann berechnet sich die Menge des kondensierten Gases nach den Gasgesetzen zu

$$m = \frac{v \, . \, d_0 \, . \, 273}{T \, . \, 760} \, (h_1 - h_2).$$

Die Konstante $\frac{v d_0 . 273}{760} = K$ wird empirisch durch Wägung des kondensierten Anteils ermittelt, und man hat dann

$$m = \frac{K(h_1 - h_2)}{T}.$$

Die Konzentration der Lösung wird nach dem Zuschmelzen der Röhre nochmals durch Wägung kontrolliert.

Nachstehend gebe ich die mittlern Dichten δ und die zugehörigen Grenztemperaturen ϑ für mehrere Konzentrationen des Phenanthrens.

Tabelle 1.

Lösungen von Phenanthren in Methylchlorid.

$p = 1{\cdot}59\,\%$

	δ	ϑ
	0·107	219·2°
	0·126	209·0
	0·251	162·0
	0·273	158·4
	0·311	154·6
	0·364	149·9
⟷	**0·386**	**149·0**
	0·401	148·3
	0·428	147·7
	0·463	146·5
	0·480	144·9
	0·535	140·7
	0·638	125·2
	0·687	111·9

$p = 2{\cdot}45\,\%$

	δ	ϑ
	0·250	178·8°
	0·288	169·2
⟷	**0·414**	**151·0**
	0·432	150·1
	0·480	147·4
	0·533	142·7
	0·612	131·8
	0·625	130·0
	0·726	104·9

$p = 4{\cdot}77\,\%$

	δ	ϑ
	0·179	250·0°
	0·264	219·0
	0·313	195·9
⟷	**0·425**	**157·9**
	0·438	156·8
	0·506	151·1
	0·507	150·3
	0·608	137·1

$p = 5{\cdot}42\,\%$

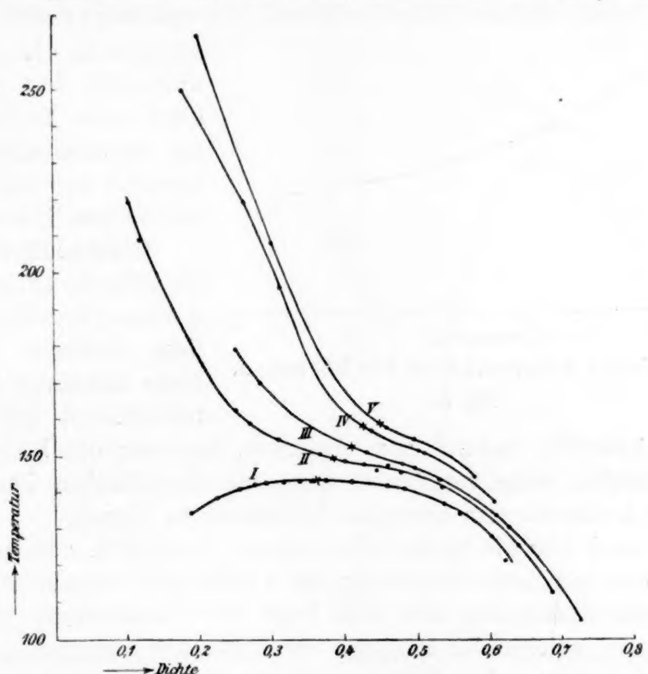
	δ	ϑ
	0·201	265·3°
	0·300	208·3
⟷	**0·457**	**157·7**
	0·494	154·1
	0·581	143·7

Tabelle 2.

Kritische Volume der Lösungen von Phenanthren in CH_3Cl.

Prozentgehalt der Lösung	Kritisches Volumen
0%	2·70
1·59	2·50
2·45	2·44
4·77	2·35
5·42	2·29

Wenn wir nun die erhaltenen Daten in ein Koordinatennetz eintragen, und zwar die mittlern Dichten δ als Abszissen und die zugehörigen Temperaturen ϑ als Ordinaten, so erhalten wir die in der Fig. 2



Dichtekurven der Lösungen von Phenanthren in CH_3Cl:
I = Dichtekurve des reinen CH_3Cl; *II—IV* = Dichtekurven der Lösungen.

Fig. 2.

dargestellten Kurven I bis V. Die Kurve I ist die Dichtekurve des reinen Methylchlorids nach den a. a. O. gegebenen Daten[1]), die folgenden Kurven beziehen sich auf Lösungen des Phenanthrens in Methylchlorid, und zwar:

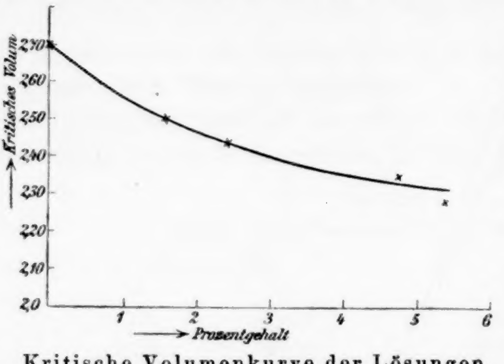
die Kurve II auf die 1·59%ige Lösung,
die Kurve III „ „ 2·45 „ „
die Kurve IV „ „ 4·77 „ „ und
die Kurve V „ „ 5·42 „ „ .

Die kritischen Punkte sind in der Tabelle durch horizontale Pfeile und in dem Diagramm durch Kreuzchen bezeichnet.

Schon ein flüchtiger Blick auf die Kurven lässt uns den Unter-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 203 (1904).

schied zwischen den Dichtekurven des reinen Lösungsmittels und den Dichtekurven der Lösungen erkennen: während der kritische Punkt der reinen Flüssigkeiten im Maximum der Dichtekurve liegt, wandelt er sich bei Lösungen in einen Wendepunkt der Dichtekurve um. Es liegt darin ein charakteristischer Unterschied zwischen unären und binären Systemen vor.



Kritische Volumenkurve der Lösungen.
Fig. 3.

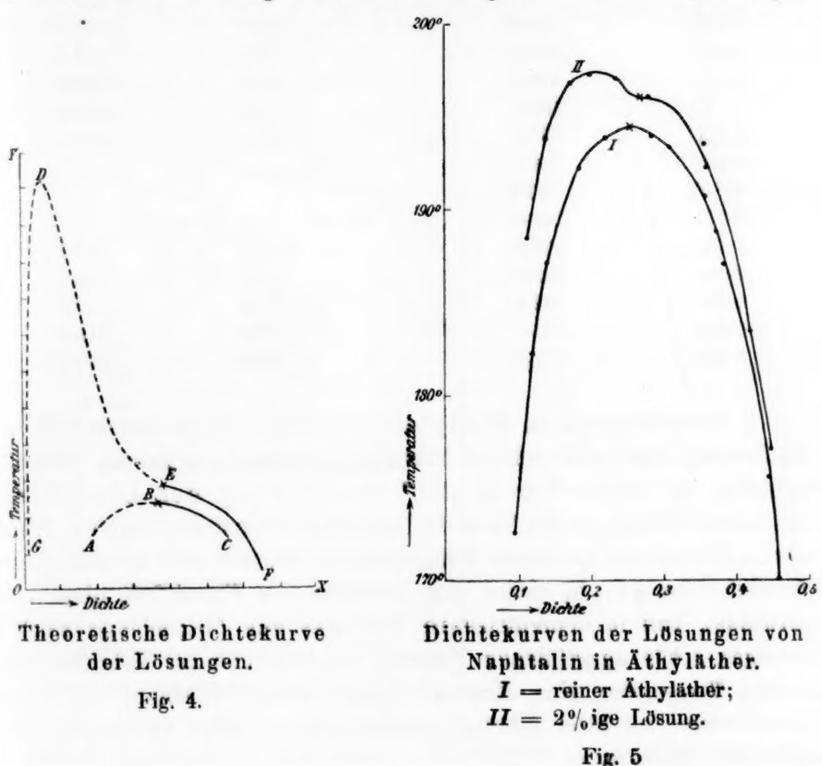
Gleichzeitig wird auch die kritische Dichte durch Auflösung der schwerflüchtigen Substanz erhöht. Diese Erhöhung ist nicht unbedeutend und kommt schon äusserlich dadurch zum Ausdruck, dass man den Füllungsgrad der Röhrchen stetig vergrössern muss, um die kritischen Phänomene in stets konzentriertern Lösungen beobachten zu können.

Ist auch hier wie in den von Kuenen, Caubet u. a. untersuchten Fällen eine maximale Temperatur der Kondensation vorhanden?

Experimentell liess sich diese Frage nicht beantworten. Die Temperatur, bei welcher der Meniskus der Flüssigkeit verschwindet, steigt enorm, wenn man den Füllungsgrad der Röhren vermindert. Ist jedoch der Füllungsgrad unter $^{1}/_{10}$ des Volumens der Versuchsröhre gesunken, so lässt sich die Grenztemperatur nicht mehr beobachten, weil beim fortgesetzten Erhitzen nur ein kleiner zäher Tropfen in der Kapillare nachbleibt, der sich nur äusserst langsam mit dem Dampfraum ins Gleichgewicht setzt.

Theoretisch wird man allerdings an der Existenz eines derartigen Maximums der Kurve kaum zweifeln dürfen. Denn der gelöste Stoff wird bei der kritischen Temperatur des Methylchlorids auch eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen; es müsste deswegen in Röhrchen, in denen die Menge der gelösten Substanz sehr gering ist, letztere bei einer bestimmten Temperatur auch dann vollständig verdampfen, wenn dem Dampfe des Methylchlorids kein Lösungsvermögen gegenüber dem Phenanthren zukommen sollte. Die Gestalt der theoretischen Kurve einer Lösung von Phenanthren in CH_3Cl ist durch die Kurve *GDEF* in der Fig. 4 angedeutet, deren an die Ordinatenachse grenzender Zweig *DG* sich leider nicht experimentell bestätigen liess.

3. Naphtalin in Äthyläther. Um die Existenz der maximalen Kondensationstemperatur zu bestätigen, wurde ein anderes Paar gewählt, bei welchem die beiden Komponenten: das Lösungsmittel und die gelöste Substanz in bezug auf ihre Flüchtigkeit einander näher liegen.



Theoretische Dichtekurve der Lösungen.

Fig. 4.

Dichtekurven der Lösungen von Naphtalin in Äthyläther.
I = reiner Äthyläther;
II = 2%ige Lösung.

Fig. 5

Die Untersuchungsmethode war dieselbe wie bei der Bestimmung der kritischen Temperaturen von Lösungen in Äthyläther[1]). Die erhaltenen Resultate gibt die Tabelle 3 wieder, während die Kurve (Fig. 5) die auf Grund der erhaltenen Daten konstruierten Dichtekurven zur Anschauung bringt.

Besonders charakteristisch erscheint hier die Kurve II, welche ausser dem kritischen Punkt bei 196° ein wohl ausgeprägtes Maximum bei 197·4° aufweist. Auch hier tritt der Einfluss des Füllungsgrades auf die Grenztemperatur um so stärker hervor, je grösser die Konzentration der Lösung ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 360 (1907); vgl. auch **54**, 691 (1906).

Tabelle 3.

Lösungen von Naphtalin in Äthyläther.

$p = 2\%$		$p = 6\%$	
δ	ϑ	δ	ϑ
0·113	188·4°	0·231	209·8°
0·141	194·0	0·261	207·5
0·175	197·0	←→ **0·278**	**206·6**
0·200	197·4	0·282	206·3
0·237	197·2	0·355	201·0
0·269	196·0		
←→ **0·270**	**196·0**		
0·271	196·0	$p = 8\%$	
0·280	196·2	0·251	214·7
0·354	193·8	0·267	212·7
0·361	192·4	0·284	210·8
0·420	183·5	←→ **0·290**	**210·3**
0·446	177·2	0·349	206·7

4. Kaliumjodid in Methylalkohol führt uns das andere Extrem: die Lösung einer sehr schwer flüchtigen Substanz vor Augen. Charakteristisch für dieses Paar ist die Verminderung der Löslichkeit des Salzes, welche in der Nähe der kritischen Temperatur eintritt. Nicht nur in Röhren von geringem Füllungsgrade, sondern auch in denjenigen Versuchsröhrchen, in denen der Meniskus der Flüssigkeit oben verschwindet, tritt in konzentriertern Lösungen eine Abscheidung würfelförmiger, schön ausgebildeter Kristalle des Salzes in der Nähe der kritischen Temperatur ein. Eine 14·6%ige Lösung erscheint auf diese Weise schon bei 255° gesättigt, obwohl ihre kritische Temperatur erst bei 290° liegen muss.

Nun ist aber bekannt, dass die Löslichkeit des Kaliumjodids in Methylalkohol bei 25° 14·97% beträgt, und von Walden[1]) ist festgestellt worden, dass dieses Salz einen positiven Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzt. Es geht daraus hervor, dass bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum der Löslichkeit vorliegen muss, wonach der Temperaturkoeffizient negativ wird. Ähnliches Verhalten ist auch für das Leitvermögen der Salze festgestellt. Im Zusammenhang damit bildet also diese Tatsache eine qualitative Bestätigung der von Walden entdeckten Beziehung zwischen der Löslichkeit und dem Dissociationsgrade der gelösten Substanz[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 714 (1906).

[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 704 (1906).

Tabelle 4.
Lösungen von Kaliumjodid in Methylalkohol.

$p = 2{\cdot}49\,\%$

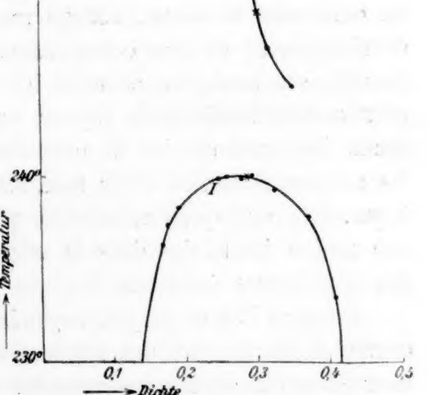
	δ	ϑ
	0·194	261·4°*)
	0·227	263·6
	0·295	251·9
⟷	**0·297**	**248·9**
	0·341	247·0
	0·376	244·9

$p = 5{\cdot}24\,\%$

	δ	ϑ
	0·104	243·4°*)
	0·289	264·4*)
	0·326	273·1
	0·336	264·5
⟷	**0·355**	**258·0**
	0·377	255·5

*) Ausscheidung gelöster Substanz.

5. Wenn man die Typen der Kurven in den drei untersuchten Fällen untereinander vergleicht, so bemerkt man ohne weiteres, dass sich darin der Charakter der gelösten Substanz ausprägt: je weniger flüchtig letztere ist, um so steiler verläuft die Dichtekurve in der kritischen Gegend, um so grösser ist auch das Intervall zwischen dem kritischen Punkt und dem maximalen Punkt der Kondensation.



Dichtekurven: *I* = des Methylalkohols, *II* und *III* der Lösungen.

Fig. 6.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts März 1909.

La loi des tensions fixes de dissociation.

Par

H. Le Chatelier.

La loi des tensions fixes de dissociation, prévue par Henri Sainte Claire Deville, formulée pour la première fois d'une façon précise par Debray à l'occasion de ses recherches mémorables sur la dissociation du carbonate de chaux, occupe une place importante dans l'histoire du développement de nos connaissances chimiques. La simplicité de son énoncé, ses analogies avec la loi semblable depuis longtemps connue relative aux tensions de vapeur, explique sa rapide popularité. Elle a rendu le grand service de contribuer à familiariser les chimistes avec les notions nouvelles de la mécanique chimique. On pourrait supposer à première vue qu'il ne subsiste plus aujourd'hui aucune obscurité sur une notion introduite dans la science depuis cinquante ans et connue des plus jeunes étudiants.

Lorsque l'on se propose cependant de donner dans un cours quelques exemples numériques des applications de cette loi, on ne réussit pas à en trouver qui offrent des garanties quelconques d'exactitude. De nombreuses expériences ont été faites sur la dissociation des hydrates salins, c'est à dire sur ce qu'on appelle l'efflorescence des sels; elles sont toutes discordantes. Il en est de même pour le carbonate de chaux, on ne connaît pas à 100° près la température de sa dissociation sous la pression atmosphérique. Les seules expériences n'ayant pas donné lieu à des discordances sont celles qui n'ont pas été répétées une seconde fois. On n'a pas le droit, pour cela, de les considérer comme plus exactes.

Une erreur grossière avait été commise au début; Henri Sainte Claire Deville avait supposé que dans tout phénomène d'équilibre, la réaction devait être limitée par une tension fixe de quelquechose. Ses expériences sur la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène, celles de Debray sur la dissociation des bicarbonates alcalins, avaient précisément été entreprises dans le but de découvrir cette tension fixe,

dont l'existence était admise à priori. Ils ne la rencontrèrent pas et eurent la sagesse de s'incliner devant l'expérience. Debray ne publia jamais les résultats de ses mesures sur les bicarbonates; Sainte Claire Deville publia tels quels les résultats de ses expériences sur les oxydes de fer, en les accompagnant seulement de commentaires très sobres. Tous leurs élèves malheureusement n'eurent pas la même prudence; ils se laissèrent trop souvent aller à violenter l'expérience pour la faire cadrer de force avec la loi sacramentelle. La chimie fut à un moment encombrée de tensions, de concentrations fixes de décompositions. Mais l'erreur fut bientôt reconnue. Je la signalai à l'occasion de recherches sur la décomposition des sels par l'eau et sur la dissociation de l'hydrate de chlore. Debray continua par ses recherches sur l'oxyde de cuivre à détruire définitivement les idées fausses, qui conservaient encore parmi ses élèves des partisans autorisés.

Aujourd'hui la question est complètement élucidée. La fameuse règle des phases de Gibbs, développée par Bakhuis Roozeboom, Bancroft et moi-même, définit d'une façon rigoureuse les conditions compatibles avec une tension fixe. Ce sont celles des systèmes univariants. On sait, d'une façon certaine, si un système doit ou ne doit pas présenter à température constante des tensions fixes, c'est à dire indépendantes du degré d'avancement de la réaction et des proportions relatives des corps en présence. Les discordances des résultats expérimentaux, qui subsistent encore aujourd'hui, n'en sont que moins compréhensibles.

Aussitôt la loi des tensions fixes formulée par Debray, deux savants français, Messieurs Peslin et Moutier s'aperçurent, indépendamment l'un de l'autre, que la formule de Clapeyron-Carnot reliant la tension de vapeur d'un liquide à sa température, s'applique sans rien y changer à tous les systèmes à tension fixe de dissociation. L'exactitude de cette loi et la justesse de son application à ce cas particulier, sont au-dessus de toute discussion. Et, ici encore, les vérifications expérimentales sont très médiocres, elles sont même tout à fait mauvaises pour le carbonate de chaux: Cela a été signalé à maintes reprises, et cependant, pour les tensions de vapeur des liquides, les vérifications faites comportent une rigueur absolue.

La loi de Clapeyron-Carnot suppose essentiellement que la chaleur latente de vaporisation ou de dissociation est fixe pour une même quantité de matière, c'est à dire indépendante de la quantité déjà décomposée. Dans le cas de la dissociation l'expérience ne vérifie pas cette supposition. Les recherches de M. de Forcrand ont montré que

la chaleur de déshydratation des bases alcalino-terreuses est d'autant plus grande que la proportion d'eau restant en combinaison est moindre, sans qu'aucun fait autorise cependant à supposer, au moins pour les dernières parties d'eau combinée, l'existence de plusieurs hydrates différents, qui auraient chacun leur chaleur propre de formation.

Toutes ces difficultés pouvaient, semble-t-il, être prévues à priori. C'est en effet un fait bien connu, que la condensation d'une vapeur dans un corps poreux comme le charbon de bois donne lieu à des phénomènes tout à fait différents de la condensation de la même vapeur à l'état d'une masse liquide isolée. A température égale, la tension de vapeur est plus faible au contact du corps poreux et d'autant plus faible que la quantité totale condensée est moindre. En même temps la chaleur de condensation est plus forte et elle varie aussi considérablement avec le poids de vapeur déjà condensée.

Or un sel effleuri, de la chaux provenant de la calcination du carbonate de chaux sont des corps poreux au même titre que le charbon de bois. Ils doivent nécessairement exercer sur la tension de vapeur de l'hydrate, sur la tension de dissociation du carbonate, répartis au milieu de cette masse poreuse, la même action que le charbon de bois sur la tension de vapeur du liquide. La tension de dissociation doit être d'autant plus faible, la chaleur latente de dissociation d'autant plus grande qu'il reste moins de matière à décomposer.

La règle des phases permet d'exprimer la même idée avec plus de précision encore. Dans un système formé de deux constituants indépendants: chaux et acide carbonique ou chaux et vapeur d'eau, on démontre que l'univariance correspond à l'existence de trois phases, par exemple carbonate de chaux, chaux et acide carbonique. Le calcul conduisant à cette conclusion sous-entend expressément qu'il n'y a que deux forces extérieures agissant sur le système: la pression et la température. On considère comme négligeable l'action de la pesanteur, celle des forces capillaires, électriques et magnétiques. Or dans les matières poreuses les forces capillaires ne sont aucunement négligeables. Un liquide pénétrant dans un tube rempli d'air de 0·001 mm de diamètre exerce une pression de plusieurs atmosphères. Il est indispensable dans les cas semblables de faire entrer en ligne de compte les actions capillaires et le calcul montre alors qu'un système composé de trois phases distinctes est divariant. C'est à dire que pour fixer la pression, il ne suffit pas de fixer la température, il faut encore fixer quelque autre condition déterminante du système, par exemple la proportion du corps déjà décomposé. C'est donc exactement la négation de la loi des

tensions fixes, puisque cette loi consiste essentiellement en ce que la tension est indépendante de la proportion des corps en présence. Il n'y a donc rien de surprenant à ce que les expériences de précision n'aient pas en général semblé confirmer la loi des tensions fixes.

Ce raisonnement cependant ne prouve pas d'une façon absolue l'impossibilité des vérifications de la loi des tensions fixes dans les conditions ordinaires des expériences. Il montre seulement que dans certaines conditions particulières cette loi peut se trouver en défaut, mais il n'est pas certain à priori que ces conditions se présentent dans les expériences. Il se pourrait que les dimensions ultimes des pores et l'épaisseur de leurs parois ne soient pas assez petites pour mettre en jeu une énergie superficielle capable de perturber d'une façon appréciable la loi des tensions fixes. C'est ainsi que la même théorie prévoit une différence de solubilité des sels suivant la grosseur de leurs cristaux et cependant l'expérience ne réussit que très difficilement à mettre en évidence ces variations de la solubilité, parce qu'habituellement les précipités, même les plus fins ont encore des dimensions linéaires trop considérables pour que l'influence des tensions superficielles se fasse sentir d'une façon notable. Il faut une finesse bien inférieure au millième de millimètre pour trouver une variation appréciable de solubilité.

Mais du moment où l'on observe en fait des divergences expérimentales importantes, il faut sans hésiter en chercher l'explication dans cette influence de la porosité, avant de songer à d'autres hypothèses relatives à de prétendues polymérisations de la matière solide, que l'on a invoquées parfois pour expliquer les variations de la chaleur de combinaison.

Il est possible cependant de faire disparaître dans l'étude des phénomènes de dissociation des corps solides cette intervention de leur énergie superficielle, en employant un procédé expérimental très simple, qui a déjà reçu même certaines applications, mais dans un but tout différent, pour accélérer l'établissement d'équilibre. Il suffit d'opérer en présence d'une petite quantité d'un dissolvant des corps solides en réaction, pris en quantité juste suffisante pour les humecter. Une proportion de dissolvant comprise entre 5 et 10% du poids des corps solides convient bien. Il ne faut pas en prendre un trop grand excès, car si tous les vides entre les grains solides étaient remplis de liquide, l'accès du gaz serait géné et l'équilibre plus long à établir. A fortiori, il ne faut pas employer une quantité de dissolvant suffisante pour dissoudre complètement l'un des corps solides en présence, car alors le dissolvant ne jouerait plus seulement un rôle d'action de présence,

il modifierait les conditions mêmes de l'équilibre en faisant disparaître une phase du système.

Cet emploi d'un dissolvant a déjà été utilisé dans la mesure de tensions d'efflorescence des sels et de dissociation du carbonate de chaux, mais dans le seul but d'accélérer l'établissement de l'équilibre. Au point de vue de la loi des tensions fixes, le mécanisme par lequel agit le dissolvant est le suivant: La tension d'un mélange de sels fondus saturé de carbonate de chaux et de chaux est exactement la même que celle du carbonate de chaux lui-même à la même température, mais les résistances passives sont à peu près nulles dans les systèmes liquides aux températures élevées. Par suite, sous l'influence d'un changement lent de pression où de température, c'est le liquide qui cède ou absorbe le premier de l'acide carbonique; mais en même temps il se maintient en équilibre avec le carbonate de chaux et la chaux en en dissolvant ou en en laissant cristalliser de nouvelles quantités. On n'a plus ainsi de masses solides poreuses, mais seulement des cristaux baignant dans un liquide, c'est à dire des matières solides dont les dimensions sont relativement très grandes par rapport à ce que seraient des pores résultant de la décomposition d'une matière entièrement solide.

Il pourra arriver, il est vrai, que par un chauffage trop rapide, ce mécanisme de l'établissement de l'équilibre n'ait pas le temps de fonctionner et que des grains de carbonate de chaux se décomposent directement en donnant de la chaux poreuse. Mais alors cette chaux poreuse sera plus soluble et elle recristallisera peu à peu au contact du liquide en redonnant des cristaux de dimensions finies. L'équilibre normal se rétablira progressivement comme si tout s'était passé par l'intermédiaire du liquide.

Les liquides à employer doivent varier évidemment suivant les corps étudiés. Pour le carbonate de chaux j'ai recommandé l'emploi d'un mélange des carbonates doubles alcalins et alcalino-terreux qui fond vers 600°. On abaisserait encore ce point de fusion par addition de chlorures. Pour la dissociation de l'hydrate de chaux, on pourrait sans doute employer un mélange d'hydrate de potasse et de soude. Pour les hydrates salins on employera des dissolutions de sels déliquescents ou d'acides, à condition que ces corps ne forment pas de combinaisons avec le sel étudié. Il y a avantage en général à prendre comme liquide un mélange renfermant déjà le corps dont on se propose de mesurer la tension, à condition, bien entendu, que la tension de dissociation propre de ce liquide soit inférieure à celle du corps solide.

On peut employer pour le carbonate de chaux les carbonates doubles alcalins et alcalino-terreux parce qu'ils sont plus stables que le carbonate de chaux et possèdent à température égale une moindre tension de dissociation. Avec les sulfates métalliques ne donnant pas de sulfates acides, on employera l'acide sulfurique étendu qui se concentrera peu à peu jusqu'à ce qu'il arrive à avoir une tension de vapeur d'eau égale à celle du sel étudié. Dans chaque cas particulier il y aura pour le choix du liquide une étude préalable à faire, afin de se rendre compte s'il remplit les conditions voulues.

25. Août 1908.

Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation.

Von

G. Ciamician in Bologna.

Unter den ersten, welche die Lehre der elektrolytischen Dissociation in den Unterricht einführten, darf ich mich auch nennen; es geschah dies im Jahre 1888, als mir der Lehrstuhl für allgemeine Chemie der Universität Padua anvertraut wurde. Im Jahre vorher, 1887, war der denkwürdige erste Band dieser Zeitschrift erschienen, welcher die grundlegenden Abhandlungen van 't Hoffs[1]) und Arrhenius'[2]) enthielt und allgemein zugänglich machte.

Jene Theorien haben jedoch bekanntlich nicht sofort die gebührende Anerkennung unter den Chemikern und Physikern gefunden; im Gegenteil sind sie vielfach auf heftigen Widerstand gestossen, und allen Zeitgenossen ist der Kampf noch in lebhafter Erinnerung, welcher um dieselben entstand. Zu den Parteigängern der neuen Lehren, die an dem Streite teilgenommen, darf ich mich auch zählen, obwohl mein Wirkungskreis sehr bescheiden war. Von der Richtigkeit und der Tragweite jener Anschauungen tief überzeugt, war ich bestrebt, dieselben meinen Schülern in überzeugender Weise vorzutragen und, was weit schwieriger war die Zweifel der Kollegen an denselben zu beseitigen.

Für die Theorie der Lösungen war letztere Aufgabe viel leichter, da die Raoultschen Versuche sozusagen den Boden vorbereitet hatten; die Arrheniussche Auffassung machte hingegen wegen ihres scheinbaren Widerspruches mit tief eingewurzelten Vorstellungen und Überzeugungen weit grössere Schwierigkeiten. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, suchte ich nach einem Auswege, der gestatten würde, der Arrheniusschen Theorie das Ungewohnte zu benehmen, wodurch sie nur mit Widerstreben von den Chemikern aufgenommen wurde. Ich kam dabei alsbald zu der Überzeugung, dass die elektrolytische Dis-

[1]) Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen. S. 481.

[2]) Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. S. 631.

sociation den gewöhnlichen chemischen Vorgängen vergleichbar wird, wenn man dieselbe auf eine chemische Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel zurückführt.

Um meine Vorstellungen darüber zu läutern und zu befestigen, wandte ich mich an den streitbaren Vorkämpfer der neuen Lehre, Prof. Ostwald, damals in Leipzig, und aus dem brieflichen Verkehr, welcher mit ihm entstand, ist die kleine Abhandlung hervorgegangen, welche ich zwei Jahre später in dieser Zeitschrift veröffentlicht habe[1]). Sie hatte denselben Titel wie die heutige.

Zwanzig Jahre sind darüber vergangen, die Theorie der Dissociation in Lösungen hat seitdem im Siegeslaufe allen Widerstand gebrochen; Erscheinungen der mannigfaltigsten Art haben darin Aufklärung gefunden, ja sie ist bis zur Übertreibung in Büchern und Abhandlungen herbeigezogen worden, um chemische Prozesse darzustellen und zu erklären. Die Widersacher sind fast verschwunden, denn es dürfte nur ganz vereinzelte Forscher geben, die jetzt nicht unter ihrem Banner stehen.

Als mir vom Kollegen Abegg die freundliche Einladung zuging, einen kleinen Beitrag zu diesem Jubelbande zu liefern, der dem berühmten Urheber der Dissociationstheorie, gelegentlich eines doppeltwichtigen Gedenktages gewidmet ist, habe ich gedacht, auf meine alte Abhandlung zurückgreifen zu dürfen, um meinen heutigen Standpunkt darzutun. Da meine experimentellen Arbeiten auf ganz anderm Gebiete liegen, kann ich nicht wesentlich Neues bringen; die Liebe und das Vertrauen, welche ich damals für die neue Theorie an den Tag gelegt habe, mögen als Entschuldigung dienen, wenn ich trotzdem heute das Wort wieder ergreife.

Die wesentlichen Momente, welche zur weitern Ausbildung der Arrheniusschen Lehre beigetragen haben, dürften, wie ich glaube, die folgenden sein. Zunächst der durch Walther Nernst nachgewiesene Zusammenhang zwischen dem Dissociationsvermögen des Lösungsmittels und seiner dielektrischen Konstante; alsdann die von Alfred Werner entwickelte Theorie der komplexen Ionen, die in verwickelte Gebiete der anorganischen Chemie neues Licht verbreitet hat; von grosser Tragweite sind ferner die Untersuchungen über die nichtwässerigen Lösungsmittel gewesen, die wir G. Carrara und besonders Paul Walden verdanken, da sie gezeigt haben, dass kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Wasser und den andern ionisierenden Lösungsmitteln

---

[1]) Bd. 6, 403 (1890).

besteht; auch die neue Lehre der chemischen Wertigkeit, wie sie von R. Abegg entwickelt wurde, scheint mir bedeutungsvoll zu sein, indem sie die elektrische Auffassung der Valenz in scharfer Weise definiert und mit der Elektronentheorie in Zusammenhang bringt, welch letztere selbstverständlich auch besondere Berücksichtigung erfordert.

Für die Beurteilung des Vorganges der Dissociation in Lösungen hat aber, wie ich glaube, die grösste Bedeutung die chemische Auffassung des Lösungsphänomens. Die strittige Frage, ob dieses letztere als eine rein physikalische Erscheinung oder als ein wesentlich chemischer Prozess zu betrachten ist, hat sich in den letzten Jahren dahin entschieden, dass ein Widerspruch zwischen den beiden Auffassungen nicht besteht. Ich glaube, den jetzigen Standpunkt am besten zu beleuchten, indem ich die Worte Paul Waldens, dessen Autorität auf diesem Gebiete allgemein anerkannt ist, hier anführe[1]): „Vor zwei Jahrzehnten schien es, dass eine chemische Lösungstheorie in direktem Gegensatze zu einer physikalischen Lösungstheorie steht; heute erweist sich die erstere als eine Ergänzung der letztern und diese als eine Stütze der erstern. Heute sind es gerade hervorragende Vertreter der modernen Lösungstheorie, welche einer chemischen Deutung des Lösungsphänomens zuneigen, bzw. die Bildung und Existenz von Molekularverbindungen zwischen Solvens und gelöstem Körper als möglich und höchstwahrscheinlich voraussetzen."

Eine gleiche Annahme kann auch bezüglich der festen Lösungen gemacht werden, wie dies Bruni[2]) neuerdings besonders hervorgehoben hat.

Wenn man also voraussetzen darf, dass bei dem Lösungsvorgang die Stoffe sich mit dem Lösungsmittel nach veränderlichen Verhältnissen chemisch binden, so darf man annehmen, dass, je nach der Art der beteiligten Körper, dabei auch andere verwickeltere Prozesse möglich sein werden. Stoffe mit leichtbeweglichen Atomen oder Atomgruppen, wie eben die Elektrolyte es sind, können durch das Lösungsmittel gespalten werden, und können die getrennten Spaltstücke, ebenso wie die ganzen Moleküle, mit demselben in Verbindung treten. Bei dieser Spaltung erscheinen die Elektroaffinitäten der Teilstücke als entgegengesetzte elektrische Ladungen an denselben, und entstehen auf diese Weise die Faradayschen Ionen. Damit aber ein solcher Vorgang möglich wird, ist es erforderlich, dass dem Lösungsmittel eine hohe

---

[1]) Über das Wesen des Lösungsvorganges und die Rolle des Mediums. Rivista di Scienza **2**, 256 (1907).

[2]) Feste Lösungen und Isomorphismus. Leipzig 1908. S. 24.

dielektrische Konstante eigen sei, welche die Wiedervereinigung der getrennten Teile (Ionen) verhindert. Die Entstehung der Ionen beruht, wie man sieht, auf einer Art Komplexbildung, und es werden dabei die Neben- oder Kontravalenzen der beteiligten Elemente ins Spiel treten; ob auch andere, nichtpolare Kräfte dabei betätigt werden, ist nicht zu entscheiden, ich halte es aber für wahrscheinlich[1]). Jedenfalls denke ich mir das Faradaysche Ion mit einer grossen Anzahl von Solvensmolekülen umgeben, so dass es allseitig mit einer Art Schicht davon umhüllt ist.

Dies ist im modernen Kleide die Ansicht, die ich mir vor fast 20 Jahren über den Vorgang der Dissociation in Lösungen gebildet hatte. Seitdem ist diese Auffassung mit vielen Ergebnissen der weitern Forschung in Übereinstimmung gefunden worden, und verschiedene Autoren sind durch ihre Untersuchungen zu ähnlichen Schlüssen gelangt. Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Resultate findet sich in der Schrift Carraras: Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen[2]).

Unter den verschiedenen Tatsachen, die hier näher angeführt werden könnten, scheinen mir am wichtigsten die Ergebnisse der Arbeiten von F. Kohlrausch[3]) und P. Walden[4]) zu sein, welche die Ionenbeweglichkeit mit dem Reibungskoeffizient (Zähigkeit) des Lösungsmittels in Beziehung bringen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Ionen eine Reibung erfahren, die praktisch mit jener des Lösungsmittels zusammenfällt, was von diesen Autoren dahin gedeutet wird, dass das wandernde Ion mit einer grössern Anzahl Molekülen des Lösungsmittels associiert ist, so dass die Natur des Ions sich dadurch äussert, dass sie die Anzahl der associierten Molekeln bestimmt. — Erwähnenswert sind ferner die ausgedehnten Untersuchungen von H. C. Jones und seiner Mitarbeiter und jene von W. Biltz, welche die Frage in anderer Weise gefördert haben. Aus kryoskopischen Messungen der Konzentrationsänderungen und aus Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen von hohem Gehalt haben die genannten Autoren auf die Existenz von Hydraten in Lösung geschlossen. Man könnte hier auch die Arbeiten von Livingstone Morgan und Kanolt, sowie jene von Buchböck anführen, welche bei der Elektrolyse von Salzlösungen in Gegenwart eines Nichtelektrolyten die Mitwanderung des Solvens beobachtet und daraus die Bindung desselben mit den Ionen gefolgert haben. Alles scheint somit

[1]) Siehe auch Bruni, loc. cit., S 33.

[2]) Übersetzt von Kurt Arndt. Ahrens Sammlung Bd. **12**, Heft **11** (1908).

[3]) Jahrbuch d. Elektrochemie **10**, **197** (**1903**).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, **249** (**1906**).

darauf hinzuweisen, dass die Annahme, nach welcher die Dissociation in Lösungen durch das Lösungsmittel vermittelt und bedingt wird, heute an Berechtigung gewonnen hat und den bekannten Tatsachen am besten entspricht.

Die Existenz von Ladungen in Flüssigkeiten kommt aber nicht allein bei den eigentlichen Elektrolyten vor, bekanntlich bestehen solche Ladungen auch in kolloidalen Lösungen, obwohl in diesem Falle ganz andere Verhältnisse obwalten. Die in kolloidalen Lösungen enthaltenen geladenen Teilchen sind jedoch von verschiedenen Autoren[1]) als eine Art grober Nachahmung der Faradayschen Ionen vergleichsweise dargestellt worden. Nach der in diesen Zeilen vertretenen Auffassung dürfte vielleicht die Annahme nicht unberechtigt erscheinen, wonach der wesentliche Unterschied zwischen den eigentlichen und den kolloidalen Lösungen darin zu suchen ist, dass in den erstern die Moleküle oder die Ionen mit dem Lösungsmittel verbunden, in den letztern die noch so kleinen Teilchen darin nur suspendiert sind. Die vor kurzem beobachtete Bildung kolloidaler Lösungen wasserlöslicher Salze in organischen Solventien, in denen diese Stoffe unlöslich sind, scheint mir für obige Annahme zu sprechen.

In meiner oben erwähnten kleinen Abhandlung aus dem Jahre 1890 habe ich auch die Ionenbildung bei festen und geschmolzenen Elektrolyten in Betracht gezogen und dieselbe auf die Entstehung von Komplexen aus den Ionen und den ganzen Molekülen desselben Stoffes zurückgeführt. Als besonders wichtiges Moment für diese Auffassung ist die Tatsache hinzugekommen, dass alle dissociierenden Solventien eine eigene Leitfähigkeit besitzen, aus welcher das Vorhandensein freier Ionen in denselben folgt. Nun sind aber z. B. die Wasserstoff- und Hydroxylionen des reinen Wassers sicher nicht von den entsprechenden Ionen der Säuren und Basen in wässeriger Lösung unterschieden. Darf man daher die letztern in chemischer Bindung mit den Wassermolekülen annehmen, so ist die Ionenbildung in reinen Lösungsmitteln auch auf einen Associationsvorgang zurückzuführen. Dafür spricht ferner die Tatsache, dass man bei denselben öfters eine Polymerisation nachweisen konnte.

Für die geschmolzenen Elektrolyte glaubte vor kurzem Kurt Arndt[2]) aus seinen Versuchen über die Leitfähigkeit bei Zusatz von Borsäure schliessen zu dürfen, dass dieselben vollständig dissociiert

[1]) Siehe besonders Augusto Righi, Le nuove vedute sull' intima struttura della materia. Attualità scientifiche **10**, 44. N. Zanichelli, Bologna 1908.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2937, 3612 (1907).

seien. R. Lorenz[1]) hat jedoch gezeigt, dass diese Deutung nicht notwendig sei und dass keine beweisenden Gründe vorliegen, um zu schliessen, dass in geschmolzenen Salzen alle Moleküle in Ionen gespalten sind. Für die Annahme dagegen, dass in geschmolzenen Salzen Komplexe aus Ionen und ganzen Molekülen bestehen, haben namentlich die Untersuchungen der neuesten Zeit geradezu beweisende Gründe beigebracht, wie dies aus den Arbeiten Longinescus[2]) und besonders P. Waldens[3]), sowie aus jenen von R. Lorenz und F. Kaufler[4]) hervorgeht. Auch die in geistreicher Weise von R. Abegg und Bodländer hervorgehobenen Beziehungen[5]) zwischen Elektroaffinität und Löslichkeit anorganischer Salze sind hier anzuführen, da daraus ebenfalls hervorgeht, dass bei diesen letztern in vielen Fällen eine hohe Polymerisation anzunehmen ist.

Alle bekannten Tatsachen dürften also heute die Annahme unterstützen, dass die Entstehung der Faradayschen Ionen sowohl in Lösungen, als auch in festen und geschmolzenen Elektrolyten auf der Bildung von Komplexen beruht.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40,** 3308, 4380 (1907).

[2]) Zentralblatt 1903, II, 1045; P. A. Guye, Journ. Chim. Phys. **6,** 555 (1908).

[3]) Z. f. Elektroch. **14,** 713 (1908).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 3727 (1908).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20,** 462 (1899).

Bologna, November 1908.

Piezochemische Studien. IV.

Von

Ernst Cohen und **L. R. Sinnige.**

Elektromotorische Bestimmung des Druckeinflusses auf die Löslichkeit.

Einleitung.

1. In unserer zweiten, unter obigem Titel erschienenen Abhandlung, wurde ein direktes Verfahren zur exakten Löslichkeitsbestimmung bei hohen Drucken beschrieben; in den nachstehenden Zeilen soll nun eine zweite, indirekte Methode erörtert werden, die denselben Zweck verfolgt; sie fusst auf der Messung elektromotorischer Kräfte. Dieses Verfahren ist, wie sich ergeben wird, nicht so allgemein anwendbar, wie die direkte Bestimmung, führt jedoch in den Fällen, wo es sich verwenden lässt, zu denselben Ergebnissen wie jenes und liefert somit unter Umständen eine sehr erwünschte Kontrolle.

1. Theoretisches.

2. Es handle sich z. B. um die Bestimmung der Löslichkeit bei T^0 unter dem Drucke π Atm. eines Salzes, das in Lösung die Kationen K, die Anionen A liefert. Wir denken uns nun zwei Ketten; die erste sei nach dem Schema:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation K	Bei T^0 und 1 Atm. Druck gesättigte Lösung des Salzes KA in Gegenwart der festen Phase des Salzes	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion A	(Kette α).

zusammengesetzt, die zweite nach:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation K	Bei T^0 und 1 Atm. Druck gesättigte Lösung des Salzes KA ohne feste Phase des Salzes	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion A	(Kette β).

Denkt man sich nun die Kette α (bei der Temperatur T^0) unter den Druck π gebracht, so wird ihre E. K. sich aus zwei Gründen ändern und zwar erstens infolge des direkten Einflusses des Druckes auf die E. K., wie sie in unserer dritten Abhandlung studiert wurde,

zweitens aber infolge des **indirekten** Druckeinflusses, da sich ja die Löslichkeit des Salzes mit dem Druck, und mit dieser Konzentrationsänderung die E. K. der Kette ändert.

Es wird demnach folgende Beziehung gelten:

$$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha = \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta + \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T, \qquad (1)$$

in der C die Löslichkeit des Salzes KA bei der Temperatur T und 1 Atm. Druck vorstellt.

Hieraus ergibt sich:

$$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T = \frac{\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha - \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta}{\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}}. \qquad (2)$$

Da sich nun die Werte von:

$$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha, \quad \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta \quad \text{sowie:} \quad \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$$

nach unserer früher[1]) beschriebenen Methode mit grosser Genauigkeit ermitteln lassen, so ist die Bestimmung des Druckeinflusses auf die Löslichkeit des Salzes KA auf das Messen elektromotorischer Kräfte zurückgeführt.

3. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode der direkten gegenüber liegt in der Tatsache, dass in Fällen, wo $\frac{dC}{d\pi}$ positiv ist, die gesättigte Lösung während der betreffenden Messung stets unter dem Drucke π bleibt, während dieser bei dem direkten Verfahren nach dem Schütteln fortgenommen wird, wodurch eventuell eine Verschiebung des Gleichgewichtes eintreten könnte. Zwar haben unsere direkten Bestimmungen ergeben, dass in den von uns untersuchten Fällen eine derartige Verschiebung nicht so schnell eintritt, dass sie zu Fehlern führen könnte, aber in andern Fällen könnte ein solcher Fehler dennoch auftreten.

Handelt es sich um Stoffe, deren $\frac{dC}{d\pi}$ negativ ist, so liefert das elektromotorische Verfahren nur dann zuverlässige Ergebnisse, falls die unter Druck eingetretene Übersättigung während der elektromotorischen Messung bestehen bleibt. Dies ist der Fall bei dem von uns unter-

[1]) Zweite Abhandlung.

suchten Zinksulfat. Die beiden Methoden ergänzen sich demnach gegenseitig.

Eine Beschränkung der elektromotorischen Bestimmung liegt in der Tatsache, dass sie sich im allgemeinen nur dann verwenden lässt, wenn es sich um die Untersuchung von Stoffen handelt, die sich zur Konstruktion der beschriebenen Ketten eignen, d. h. also, wenn geeignete Elektroden, bzw. Depolarisatoren zur Verfügung stehen.

2. Experimentelles.

4. Nachstehend wollen wir nun das oben Gesagte auf die Bestimmung der Löslichkeit von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$, bzw. $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ bei 25·0° und Drucken von 1—1000 Atmosphären anwenden. In unserer zweiten Abhandlung beschrieben wir ähnliche Bestimmungen nach dem direkten Verfahren.

Die elektromotorischen Messungen wurden nach der Kompensationsmethode von Poggendorff-du Bois-Reymond ausgeführt. Für die Einzelheiten der Messungen, die auf 0·02 Millivolt genau sind, verweisen wir auf unsere erste Abhandlung. Die Temperaturmessungen wurden mittels eines von der Phys.-Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg beglaubigten Normalthermometers ausgeführt, das in $^1/_{10}$ Grad geteilt war.

A. Die Löslichkeit von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ bei 25·0°.

1. Bestimmung von $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ und $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$.

5. Als Ketten nach dem Typus (α) mit festem Bodenkörper benutzten wir Westonsche Normalelemente, die nach dem in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Verfahren aufs sorgfältigste hergestellt waren. (Kette 14^c, 13^s, 15^c und 16^s).

6. Die Ketten nach dem Typus (β) waren jenen genau nachgebildet, enthielten jedoch keinen Bodenkörper. Die bei 25·0° gesättigte Lösung von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ war durch fünfstündiges Schütteln im Thermostaten hergestellt, und durch einen Baumwollbausch filtriert worden. (Ketten 9^c, 12^s, 11^s, 10^c).

Die Art der Darstellung des Mercurosulfates wurde in unserer ersten Abhandlung ausführlich beschrieben. Es wurde hier völlig trocken verwendet, da die Konzentration der Lösung des Kadmiumsulfates vorher ermittelt worden war.

7. Zur Bestimmung der E.K. dieser Ketten wurden sie in der in

unserer ersten und dritten Abhandlung beschriebenen Weise in der Kompressionsbombe, die im Thermostaten auf 25·0° gehalten wurde, dem betreffenden Drucke so lange unterworfen, bis das Gleichgewicht eingetreten war. (Etwa 1½ Stunde). Die nachstehenden Tabellen 1 und 2 enthalten die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

Ketten mit Bodenkörper (Typus α). Temperatur 25·0°.

Nummer der Kette	E. K. in Volt				
	1 Atm.	250 Atm.	500 Atm.	750 Atm.	1000 Atm.
14c	1·01819	1·01975	1·02134	1·02286	1·02439
13s	1·01851	1·02020	1.02175	1·02335	1·02496
15c	1·01811	1·01976	1·02134	1·02291	1·02442
16s	1·01827	1·01992	1·02157	1·02295	1·02458
Mittel:	**1·01827**	**1·01991**	**1·02150**	**1·02302**	**1·02459**

Tabelle 2.

Ketten ohne Bodenkörper (Typus β). Temperatur 25·0°.

Nummer der Kette	E. K. in Volt				
	1 Atm.	250 Atm.	500 Atm.	750 Atm.	1000 Atm.
9c	1·01847	1·02052	1·02250	1·02438	1·02624
12s	1·01811	1·02018	1·02211	1·02395	1·02582
11s	1·01814	1·02016	1·02209	1·02400	1·02584
10c	1·01866	1·02076	1·02273	1·02462	1·02658
Mittel:	**1·01834**	**1·02040**	**1·02236**	**1·02424**	**1·02612**

2. Bestimmung von $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T,\pi}$.

8. Um diesen Wert bei verschiedenen Drucken zu bestimmen, stellten wir uns zwei Ketten (25c und 26s) her, die darin von den Ketten des Typus β verschieden waren, dass sie statt einer bei 25°·0 gesättigten Lösung eine solche von anderer Konzentration enthielten.

Die betreffende Lösung wurde durch Verdünnen einer gewogenen Menge der bei 25·0° gesättigten Lösung mit einer bestimmten Wassermenge hergestellt; sodann wurde zur Kontrolle auf analytischem Wege die Konzentration nochmals ermittelt.

9. Zu diesem Zwecke dampften wir die betreffende Lösung auf dem Wasserbade in Porzellantiegeln ein, die stets mit einem Uhrglas bedeckt blieben, und erhitzten das zurückgebliebene Salz mit einer kleinen Flamme bis zur Gewichtskonstanz. Zwei Versuche ergaben 75·34 bzw. 75·32, also im Mittel 75·33 g $CdSO_4$ auf 100 g Wasser.

10. Diese Ketten wurden nun in der Kompressionsbombe bei 25·0° untersucht.

Nachstehende Tabelle 3 enthält die Resultate.

Tabelle 3.

Ketten mit verdünnter Lösung (75·33 g $CdSO_4$ auf 100 g H_2O). Temperatur 25·0°.

Nummer der Kette	E. K. in Volt				
	1 Atm.	250 Atm.	500 Atm.	750 Atm.	1000 Atm.
25c	1·01909	1·02128	1·02326	1·02513	1·02696
26s	1·01905	1·02122	1·02324	1·02510	1·02696
Mittel:	**1·01907**	**1·02125**	**1·02325**	**1·02512**	**1·02696**

3. Berechnung von $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$.

11. Berechnen wir nun in erster Linie aus den Tabellen 1, 2 und 3 die Werte von:

$$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha, \quad \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta \quad \text{sowie von} \quad \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi},$$

so entsteht Tabelle 4.

Tabelle 4.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$	$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$	$\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$
250	0·00000656	0·00000824	— 0·000578
500	0·00000636	0·00000784	— 0·000605
750	0·00000608	0·00000752	— 0·000598
1000	0·00000628	0·00000752	— 0·000571

Bei der Berechnung von $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ ist die Löslichkeit des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ bei 25·0° (1 Atm.) nach den übereinstimmenden Versuchen von Mylius und Funk[1]), Kohnstamm und Ernst Cohen[2]), und denen von von Steinwehr[3]) zu 76·80 g $CdSO_4$ auf 100 g H_2O angenommen worden.

12. Setzt man die in Tabelle 4 berechneten Werte ein in unsere Formel (2) auf S. 103, und berechnet nun aus der Löslichkeit bei 1 Atm. Druck diejenige bei den betreffenden Drucken, so entsteht Tabelle 5. In der fünften Spalte sind die früher (in unserer zweiten Abhandlung) von uns auf direktem Wege ermittelten Löslichkeitswerte verzeichnet.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824 (1897).

[2]) Wied. Ann. N. F. **65**, 304 (1898).

[3]) Drud. Ann. **9**, 1046 (1902).

Tabelle 5.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$	dC	C (elektromotor.)	C (direkt)
			g $CdSO_4$ auf 100 g Wasser	
250	0·00292	0·73	77·53	77·40
500	0·00244	1·22	78·02	78·00
750	0·00240	1·80	78·60	78·36
1000	0·00216	2·16	78·96	78·73

Die Übereinstimmung lässt fast nichts zu wünschen übrig, woraus wir den Schluss ziehen können, dass sich das hier beschriebene elektromotorische Verfahren in derartigen Fällen zur genauen Löslichkeitsbestimmung bei hohen Drucken mit Erfolg verwenden lässt.

B. Die Löslichkeit von $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ bei 25·0°.

1. Bestimmung von $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ und $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$.

13. Ehe wir auf unsere Versuche mit Zinksulfat näher eingehen, müssen wir darauf hinweisen, dass prinzipiell unser Verfahren versagen muss, wenn es sich um Löslichkeitsbestimmungen von Stoffen handelt, deren Löslichkeit bei Druckerhöhung abnimmt.

In diesem Falle bleiben, falls Übersättigung nicht eintritt, die Ketten (α) und (β) bei allen Drucken identisch.

Tritt Übersättigung ein und bleiben die metastabilen Gebilde unter allen Drucken existenzfähig, so lässt sich das Verfahren ohne weiteres anwenden, wie sich an dem Falle des Zinksulfates, (dessen Löslichkeit nach unsern direkten Versuchen bei Drucksteigerung abnimmt) nachweisen lässt.

14. Die Herstellung der verschiedenen Ketten erfolgte hier in ganz derselben Weise wie beim Kadmiumsulfat beschrieben wurde. Auch die Kompressionsversuche verliefen ganz analog, so dass wir uns hier auf die Mitteilung der erhaltenen Werte beschränken können. Nur sei noch bemerkt, dass die verdünnten Lösungen in den Ketten, die zur Bestimmung von $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ verwendet wurden, aus der bei 25·0° gesättigten Zinksulfatlösung hergestellt wurden. Sodann wurde der Gehalt auf analytischem Wege genau bestimmt, indem man die Lösung auf dem Wasserbade einengte und den Rückstand ($ZnSO_4 . 1\,H_2O$) wog[1]). So ergab eine Doppelbestimmung des Gehaltes der in den Ketten 38c

[1]) Vgl. auch unsere zweite Abhandlung.

und 36[s] (vgl. Tabelie 8) benutzten Lösungen 56·52, bzw. 56·55, im Mittel also 56·54 g $ZnSO_4$ auf 100 g Wasser.

Tabelle 6.

Ketten mit Bodenkörper (Typus α). Temperatur 25·0°.

Nummer der Kette	E. K. in Volt				
	1 Atm.	250 Atm.	500 Atm.	750 Atm.	1000 Atm.
18[s]	1·41996	1·42323	1·42627	1·42934	1·43229
17[s]	1·41994	1·42306	1·42622	1·42915	1·43209
34[c]	1·42005	1·42336	1·42644	1·42941	1·43230
32[c]	1·42000	1·42333	1·42642	1·42942	1·43235
Mittel:	**1·41999**	**1·42325**	**1·42634**	**1·42933**	**1·43226**

Tabelle 7.

Ketten mit gesättigter Lösung ohne Bodenkörper (Typus β). Temperatur 25·0°.

Nummer der Kette	E. K. in Volt				
	1 Atm.	250 Atm.	500 Atm.	750 Atm.	1000 Atm.
31[c]	1·41972	1·42279	1·42579	1·42865	1·43148
33[c]	1·41958	1·42266	1·42568	1·42850	1·43137
40[s]	1·41976	1·42287	1·42588	1·42870	1·43153
41[c]	1·41978	1·42289	1·42585	1·42872	1·43154
Mittel:	**1·41971**	**1·42280**	**1·42580**	**1·42864**	**1·43148**

Tabelle 8.

Ketten mit verdünnter Lösung (56·54 g $ZnSO_4$ auf 100 g H_2O). Temperatur 25·0°.

Nummer der Kette	E. K. in Volt				
	1 Atm.	250 Atm.	500 Atm.	750 Atm.	1000 Atm.
38[c]	1·42184	1·42497	1·42800	1·43094	1·43385
36[s]	1·42189	1·42505	1·42803	1·43090	1·43382
Mittel:	**1·42187**	**1·42501**	**1·42802**	**1·43092**	**1·43384**

Berechnet man nun aus den Tabellen 6, 7 und 8 die Werte für:

$$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha, \quad \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta \quad \text{und} \quad \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi},$$

so entsteht Tabelle 9.

Tabelle 9.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$	$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$	$\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$
250	0·00001304	0·00001236	— 0·001567
500	0·00001236	0·00001200	— 0·001574
750	0·00001196	0·00001136	— 0·001617
1000	0·00001172	0·00001136	— 0·001674

Bei der Berechnung von $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ wurde nach den gut übereinstimmenden Versuchen von Callendar und Barnes[1]) sowie von Ernst Cohen[2]) der Wert 57·95 g $ZnSO_4$ in 100 g H_2O bei 25·0° (1 Atm.) benutzt.

2. Berechnung von $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$.

15. Setzen wir die in Tabelle 9 berechneten Werte in unsere Formel (2) auf S. 103 ein, und berechnet man aus der Löslichkeit bei 1 Atm. Druck diejenige bei den betreffenden Drucken, so entsteht Tabelle 10. In der fünften Spalte sind die früher von uns nach der direkten Methode ermittelten Löslichkeitswerte verzeichnet.

Tabelle 10.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$	dC	C (elektromotor.)	C (direkt)
			g $ZnSO_4$ auf 100 g Wasser	
250	— 0·000434	— 0·11	57·84	57·93
500	— 0·000228	— 0·11	57·84	57·91
750	— 0·000371	— 0·28	57·67	57·73
1000	— 0·000215	— 0·22	57·74	57·55

Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend, woraus sich auch hier die Brauchbarkeit der Methode ergibt.

Zusammenfassung.

Es wurde ein elektromotorisches Verfahren beschrieben zur exakten Löslichkeitsbestimmung bei Drucken zwischen 1—1000 Atm. Es versteht sich von selbst, dass dasselbe sich bei beliebig hohen Drucken anwenden lässt, falls den oben erwähnten Bedingungen Genüge geleistet wird. Dann aber dürfte die Grenze wohl nur von der Resistenzfähigkeit der benutzten Druckgefässe bedingt sein. Die am $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bzw. am $ZnSO_4 . 7 H_2O$ ausgeführten Bestimmungen lieferten dieselben Ergebnisse, wie die in unserer zweiten Abhandlung beschriebenen Messungen, die nach einem dort näher erörterten direkten Verfahren ausgeführt wurden.

[1]) Proc. Roy. Soc. **62,** 117 (1897).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34,** 179 (1900).

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Im März 1909.

On the nature of ammoniacal solutions of cupric hydroxide.

By

Harry Medforth Dawson.

With 1 figure in the text.

In the author's previous investigations[1]) of ammoniacal solutions of copper salts, two essentially distinct methods have been followed. In the first, the proportion of chemically combined ammonia was ascertained by means of distribution experiments, whilst in the second the solubility of cupric hydroxide in ammoniacal solutions of ammonium sulphate was determined. The results furnished by the two methods of enquiry are consistent with one another and indicate that the only cupriammonia complex in such solutions is that of the type $Cu.4\,NH_3$.

In the present paper an account of experiments will be given, the object of which was to elucidate the nature of the solutions which are obtained when cupric hydroxide is dissolved in aqueous ammonia. Such solutions have been already examined by Bonsdorff[2]), who determined the dependence of the electrical conductivity and the hydroxyl ion concentration on the ammonia and copper concentrations and also investigated the solubility of cupric hydroxide in ammonia solutions of various concentrations. Similar measurements have been made by me and since some of the experimental results and the conclusions which are drawn from certain observations differ widely from those of Bonsdorff, it will be necessary to refer frequently to Bonsdorff's experiments in the course of the present paper.

Solubility of cupric hydroxide in ammonia.

The cupric hydroxide used in the solubility experiments was prepared by a method described by Böttger[3]). Ammonia was added slowly

[1]) Dawson, Trans. Chem. Soc. **89**, 1666 (1906); Dawson and Mc Crae, ibid. **77**, 1239 (1900); Dawson, ibid. **95**, 370 (1909).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 132 (1904).

[3]) Jahresbericht 1858, 198.

to a boiling solution of copper sulphate until the supernatant liquid began to assume the ammoniacal blue color; the precipitated green basic salt, after washing, was triturated with a dilute, carbonate free, sodium hydroxide solution and the resulting bright blue crystalline cupric hydroxide, after removal of every trace of sulphate and alkali, was dried in a dessicator over strong sulphuric acid. The fact that several different samples, obtained in this way, showed the same solubility in 1-norm. ammonia solution, is an indication that the product represents a definite modification of cupric hydroxide.

Saturated solutions were prepared by shaking aqueous ammonia of determined concentration with excess of cupric hydroxide for about twelve hours at 18·0°. The copper in these solutions was estimated volumetrically, the ammonia being first removed by evaporation to dryness after addition of a little sodium hydroxide. Potassium iodide was added to the warm, concentrated and acidified solution of copper and the liberated iodine determined by adding a slight excess of thiosulphate solution and titrating back with iodine solution. The titre of the thiosulphate solution was determined from time to time by means of a standard solution of copper sulphate.

The solubility data recorded in table 1 refer to ammonia solutions which vary in concentration from 0·2 to 10 mols per litre; the solubility numbers in the second column represent gram atoms of copper per litre. In order to show more clearly how the solvent power of ammonia for cupric hydroxide varies with the concentrations, the values of the molar ratio of ammonia to copper are given in the third column.

Table 1.

NH_3 (mols per litre)	Cu (g-atoms per litre)	Molar ratio NH_3 / Cu	NH_3 / Cu (*Bonsdorff*)
0·20	0·00054	370	—
0·50	0·0033	150	(11·6)
1·0	0·0109	91·7	(15·8)
1·5	0·0204	73·5	(19·4)
2·0	0·0314	63·7	(22·2)
2·5	0·0442	56·5	(23·8)
3·0	0·0548	54·7	(25·0)
4·0	0·0784	51·0	
5·0	0·1041	48·0	
6·0	0·1254	47·8	
8·0	0·1599	50·0	
9·96	0·1787	55·7	

Before attempting to draw any conclusion from the relationship which exists between the copper and ammonia concentrations, the so-

lubility numbers in the above series may be compared with the numbers obtained by Bonsdorff at 25°.

According to Bonsdorff no definite value can be assigned to the solubility in ammonia of cupric hydroxide which is precipitated by the addition of alkali to an ammoniacal solution of copper sulphate. The reason given for this is that the precipitated hydroxide consists of mixtures containing variable proportions of different modifications which have different solubilities.

In order to obtain a definite modification of the hydroxide Bonsdorff adopted the following method. A concentrated ammoniacal solution of cupric hydroxide was allowed to remain over sulphuric acid in an exhausted dessicator until crystallisation commenced; the solution was then stirred, left for a short time to allow the crystalline precipitate to settle and a portion of the clear solution removed for analysis. By removing a further quantity of ammonia and repeating the above operations, a series of determinations of the solubility in ammonia solutions of gradually decreasing concentration was effected.

In order that Bonsdorff's numbers may be directly compared with those obtained by me, the values of the molar ratio of ammonia to copper have been interpolated from his experimental data and are recorded in the fourth column of table 1. It is evident that the molar ratios correspond with solubility values which are much greater than the values in the second column.

Apart from the difference in the magnitude of the solubility for a given ammonia solution, it should be observed that, according to my numbers, the molar ratio NH_3 / Cu decreases at first with increasing ammonia concentration whereas, according to Bonsdorff's, this ratio increases. If the latter relationship were true, it would obviously mean that the solvent power of a given quantity of ammonia for cupric hydroxide increases with increasing dilution. This is most improbable and the conclusion seems inevitable that Bonsdorff's solutions, prepared, as described, by the removal of ammonia, were in all cases supersaturated, the degree of supersaturation increasing at each step in the series of determinations.

On the other hand, Bonsdorff's discarded data for the solubility of cupric hydroxide, which had been obtained by the addition of alkali to an ammoniacal solution of copper sulphate, not only show that the molar ratio NH_3 / Cu decreases with increasing ammonia concentration but the separate numbers agree fairly closely with the results of my experiments in which the crystalline cupric hydroxide was used.

An attempt[1]) will now be made to ascertain whether any conclusion relative to the nature of the ammoniacal cupric hydroxide solutions can be drawn from my experimental results. If we assume that these solutions contain a single complex base $Cu\,n\,NH_3(OH)_2$ and that the corresponding complex ion dissociates chemically according to:

$$Cu^{\cdot\cdot}\,n\,NH_3 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + n\,NH_3,$$

then by application of the law of mass action it follows that:

$$[Cu^{\cdot\cdot}]\,.\,[NH_3]^n = k\,[Cu\,.\,n^{\cdot\cdot}NH_3] = kc \tag{1}$$

and since the solutions involved are all saturated with respect to cupric hydroxide that:

$$[Cu^{\cdot\cdot}]\,.\,[OH']^2 = s \tag{2}$$

in which equations k is a constant, c the concentration of copper in solution and s the so-called ionic solubility product.

Now it has been shown that the complex cupriammonia base is a very much stronger base than ammonia[2]) and if in consequence we assume that the ionisation of the ammonia is diminished to such an extent that the hydroxyl ion concentration is practically determined by the concentration of the complex base, we may write $[OH'] = 2c$ and then from equations (1) and (2) we obtain:

$$\frac{c}{[NH_3]^{n/3}} = \sqrt[3]{\frac{s}{4k}} = \text{const.} \tag{3}$$

If the total ammonia concentration, corresponding with the copper concentration c, is a mols per litre, this equation may be writen:

$$\frac{c}{(a - nc)^{n/3}} = \text{const.} \tag{4}$$

Table 2 contains a summary of the values of $c/(a - nc)^{n/3}$ when n is made equal to 1, 2, 3 and 4 respectively.

Table 2.

NH_3 concentrat. (a)	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
0·2	0·93	1·60	2·75	4·73
0·5	4·17	5·28	6·73	8·62
1·0	10·9	11·1	11·3	11·6
1·5	17·9	15·9	14·2	12·8
2·0	25·0	20·2	16·5	13·6
2·5	32·7	24·6	18·7	14·3
3·0	38·2	27·0	19·3	14·0
4·0	49·7	32·0	20·8	13·8

[1]) The method of treating the experimental data is that given by Bonsdorff.

[2]) Trans. Chem. Soc. 95, 370.

NH_3 concentrat. (a)	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
5·0	61·3	36·6	22·2	13·7
6·0	69·5	39·1	22·3	12·9
8·0	80·5	41·1	21·2	11·2
9·96	83·6	39·6	21·2	9·2

The numbers in the table show that $c/(a - nc)^{n/3}$ varies with the ammonia concentration for all values of n. For both $n = 1$ and $n = 2$ the variation is such as to exclude the possibility that the assumed cupriammonia base contains either one or two mols ammonia per atom of copper. For $n = 3$ the variation is comparatively small between 2·5 and 10 molar ammonia, whilst for $n = 4$ a similar small variation is found for ammonia concentrations between 1 and 8 mols per litre. In all cases, the trend of the curves obtained by plotting $c/(a - nc)^{n/3}$ as a function of a, is such that these rise to a maximum with increasing ammonia concentration and then fall at still greater concentrations. This behaviour suggests that the amount of dissolved copper is influenced by a factor which has not been taken into account in the deduction of equation (4) and that the influence of this on the solubility increases with increasing ammonia concentration. Such an omission is involved in the assumption that the ionic solubility product s has the same value for the whole series of ammonia solutions. In consequence of the „salting out" action of the ammonia and to a less extent of the cupriammonia base, it is more probable that the value of s diminishes regularly with increase in the concentration of the solution. Such a variation of s obviously corresponds with the observed general tendency of the values of $c/(a - nc)^{n/3}$ to fall with increasing ammonia concentration.

On the basis of this consideration the solubility data point to 4 as the probable value of n, and the conclusion is thereby reached that the copper in ammoniacal solutions of cupric hydroxide is present in the form of the tetrammonia base.

The smaller values of $c/(a - 4c)^{4/3}$, which are met with in the case of the dilute ammonia solutions, are probably to be explained in the following way. In the deduction of equation (4) it was assumed that the concentration of the hydroxyl ion may be taken as twice as large as that of the dissolved copper. The approximate validity of this can only be admitted if the ionisation of the ammonia in presence of the stronger cupriammonia base is sufficiently small. When the relative proportion of the cupriammonia base is very small and this is the case for the dilute ammonia solutions, the ionisation of the ammonia

cannot be neglected and the hydroxyl ion concentration must be considerably greater than $2c$. Even if the ratio between the quantities of the two bases remained constant as the dilution increased, the fact that the strengths of the two bases approximate as the dilution increases, would suffice to determine a lower limit of concentration below which the assumption made could no longer be accepted. It is therefore to be expected that the values of $c/(a-4c)^{4/3}$ will fall considerably below the normal in the case of very dilute ammonia solutions.

From his measurements of solubility in ammonia solutions varying from 0·3 to 3 mols per litre, Bonsdorff drew the conclusion that the dissolved copper is contained in these solutions in the form of the diammonia base. Although this conclusion is invalidated by the fact that the solutions in question were supersaturated, it is said to be supported by relationships which are exhibited by the electrical conducting powers of solutions containing a constant quantity of copper and variable amounts of ammonia. Under these circumstances a further examination of the electrical conductivities of ammoniacal cupric hydroxide was considered necessary.

Electrical conductivity of ammoniacal solutions.

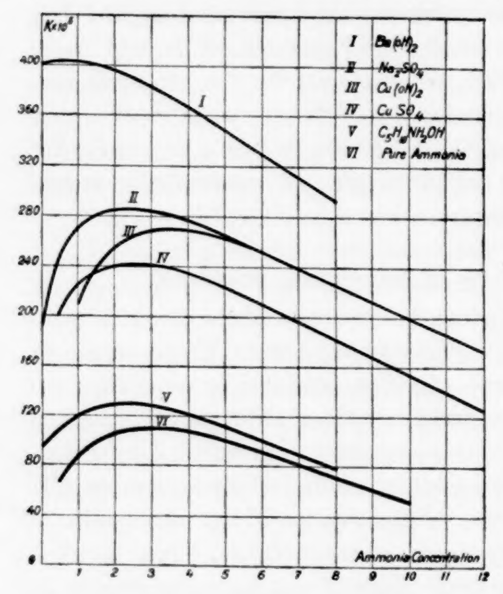
In this part of the investigation the variation of the electrical conductivity of ammoniacal cupric hydroxide solutions with the ammonia concentration has been compared with that exhibited by equivalent solutions of barium hydroxide, piperidinium hydroxide, copper sulphate and sodium sulphate. The crystallisable substances were purified by repeated crystallisation and in the preparation of the solutions, conductivity water and concentrated ammonia solution, prepared by absorption of the gas in cooled conductivity water, were employed. The electrical measurements were made at 18°. Table 3 contains the values of the specific conductivity $K \cdot 10^5$ for 0·02 equivalent solutions of the various electrolytes in aqueous ammonia of gradually increasing concentration.

Table 3.

NH_3 conc. mols p. lit.)	Pure NH_3	$^1/_2\,Cu(OH)_2$	$^1/_2\,Ba(OH)_2$	$C_5H_{10}NH_2OH$	$^1/_2\,CuSO_4$	$^1/_2\,Na_2SO_4$
0	—	—	402	94·3	—	188·5
0·5	67	—	404	—	202·5	249·5
1	89	210	404	121	224	270·5
2	106	255	397	129·5	239	285
3	109	268	384	129·5	240·5	285
4	108	269·5	367	122	235·5	278

NH_3 conc. (mols p. lit.)	Pure NH_3	$^1/_2\,Cu(OH)_2$	$^1/_2\,Ba(OH)_2$	$C_5H_{10}NH_2OH$	$^1/_2\,CuSO_4$	$^1/_2\,Na_2SO_4$
5	101	264	350·5	112	224	267
6	91	254·5	328	102	210·5	253·5
8	72	227·5	293	79·3	180	222
10	54	198	—	—	163	200
12	—	169·5	—	—	123	176·5
14	—	144·5	—	—	99·5	159

Reasons may here be given for the choice of the various substances as comparison electrolytes. Barium hydroxide represents a base of the same type as the cupric ammonia hydroxide which is presumably present in the ammoniacal cupric hydroxide solutions and it was anticipated that the data for this substance would afford information in respect of the iso-ionic influence of the hydroxyl ion. Since however barium hydroxide is a stronger base than the cupriammonia hydroxide, measurements were also made with the much weaker base piperidine. Solutions of copper sulphate probably contain the same complex cation as the cupric hydroxide solutions whilst sodium sulphate represents an electrolyte, the behaviour of which is presumably not complicated by any secondary influences in the way of complex ion formation and iso-ionic action.



The five series of conductivity numbers can be compared most conveniently by reference to the curves in which these are plotted as ordinates with the ammonia concentrations as abscissae (see figure). The curve for pure ammonia solutions according to the data given by Kohlrausch and Holborn[1]) is also given in the diagram.

For the more concentrated ammonia solutions (containing more than four mols per litre), the conductivity diminishes with increasing ammonia concentration and in all cases the relationship between conductivity and ammonia concentration can be represented approximately

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte.

by a straight line. In this region the conductivity of the ammoniacal cupric hydroxide solutions appears therefore to be quite normal.

In the less concentrated solutions, all the electrolytes examined exhibit a maximum conductivity similar to that found in the case of pure ammonia solutions. For pure ammonia the maximum occurs at a concentration of about three mols per litre and all the electrolytes with the exception of barium hydroxide exhibit a maximum conductivity at about the same ammonia concentration. Barium hydroxide also exhibits a maximum conductivity but the maximum in this case is not very strongly developed and moreover it occurs at an ammonia concentration of less than one mol per litre. Ammoniacal solutions of barium hydroxide are therefore fairly sharply distinguished from those of the other electrolytes examined. If, as Goldschmidt[1]) has suggested, the ammonia concentration, at which the maximum conductivity is found, corresponds with the point at which the increase in conductivity due to increase in ionic concentration is just neutralised by the decrease resulting from the enhanced resistance offered to the motion of the ions, the exceptional behaviour of barium hydroxide can perhaps be explained by taking into account the iso-ionic influence of the hydroxyl ions. At the same time, there is some evidence that barium ions yield complex ammonia ions in ammoniacal solutions and this tendency may very appreciably modify the effect of the iso-ionic action.

Compared with that of barium hydroxide, the iso-ionic influence of piperidine on the ammonia dissociation will be very small and it is therefore not surprising that the curve which expresses the variation of the conductivity of the piperidine solutions with the ammonia concentration should exhibit a maximum at about the same concentration as that which is found for the maximum conductivity of solutions of pure ammonia and of ammoniacal solutions of sodium sulphate and cupriammonia sulphate.

According to the absolute values of the conductivities the cupriammonia base, although not nearly so strong as barium hydroxide, is much stronger than piperidinium hydroxide and the iso-ionic influence might therefore be expected to produce some displacement of the conductivity maximum in the direction of the less concentrated ammonia solutions. No such displacement is indicated by the experimental data which are on the whole in agreement with those of Bonsdorff.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 97 (1901).

In comparing barium hydroxide and cupric hydroxide solutions it must not be forgotten that the behaviour of the former is probably complicated by complex ion formation, and under these circumstances, Bonsdorff's conclusion that dilute ammonia solutions contain a less ammoniated and weaker base than that which is present in more concentrated solutions, is scarcely justified. As evidence against this view may be cited the fact that the molar ratio of ammonia to cupric hydroxide in the solution of maximum conductivity is equal to 400, and that Bonsdorff observed maximum conductivity in less concentrated copper solutions at about the same ammonia concentration, the value of the above ratio being equal to 800 and 1600. Having regard to the magnitude of these ratios, the assumption, that bases containing different proportions of ammonia are present in ammonia solutions which contain respectively less and more than four mols ammonia per litre, can scarcely be reconciled with the law of mass action.

The only deduction which it appears possible to draw from the conductivity data is that the behaviour of cupric hydroxide solutions is not incompatible with the view that the ammoniacal solutions, independent of the ammonia concentration, contain one and the same cupriammonia base. This according to the previous evidence is the tetraammonia base.

Distribution measurements[1]).

The solubility method is at best a very indirect method for the determination of the nature of the cupriammonia base and further information has been sought by experiments of an independent kind. In these, the free ammonia in the ammoniacal cupric hydroxide solutions was determined by shaking with chloroform at 18°. This method is a fairly direct method of measurement, but special difficulties are involved in its application to the solutions under investigation because of the relatively large proportion of ammonia which these contain.

If k is the ratio in which ammonia distributes itself between water

---

[1]) Some measurements of the distribution of ammonia between ammoniacal solutions of cupric hydroxide and chloroform have been previously recorded (Dawson and Mc Crae, loc. cit.) and from these the conclusion was drawn that the cupriammonia base contains two mols ammonia per atom of copper. In the calculation of the proportion of combined ammonia, no account was taken of the „salting out“ action of the dissolved electrolyte and apart from this it is probable that the solutions were supersaturated and on that account were unsuitable for investigation.

and chloroform, and if, for the same chloroform solution, k' is the ratio of distribution for an aqueous solution which contains m g-equivalents of an electrolyte per litre, then, as the author has previously shown, k, k' and m are connected by the equation:

$$k' = k - \delta m \tag{5}$$

in which δ represents the change in the distribution ratio for one g-equivalent of the electrolyte per litre.

In the case before us, the „salting-out" electrolyte is the cupriammonia base and it follows at once that, if an ammoniacal cupric hydroxide solution containing c mols ammonia per litre is in equilibrium with a chloroform solution containing c' mols per litre, the molar ratio of combined ammonia to copper is given by:

$$\frac{\text{Combined } NH_3}{Cu} = 2 \cdot \frac{c - k'c'}{m} = 2\left(\frac{c - kc'}{m} + \delta c'\right). \tag{6}$$

The term $\delta c'$, which represents the correction for the „salting-out" action, increases in importance as the concentration of the free ammonia increases. Since ammoniacal solutions of cupric hydroxide necessarily contain relatively large quantities of ammonia, it follows that more or less precise information relating to the value of δ must be obtained before the ratio of combined ammonia to copper can be calculated. The value of δ cannot be determined experimentally and the best that can be done is to assign to it a probable value on the basis of experiments with other electrolytes. The available experimental material[1]) relating to the influence of electrolytes on the distribution of ammonia between water and chloroform shows that this can be represented as the sum of two terms, one depending on the cation, the other on the anion. The data show further that the hydroxides are more active then the corresponding salts. To confirm and supplement the existing data, further experiments have been made on the influence exerted by barium, sodium and potassium hydroxides.

As a preliminary step, the ratio of distribution (k) of ammonia between water and chloroform was determined for a series of solutions of greater concentration than those previously examined. The results of those measurements are recorded in table 4, the temperature of the experiments being 18·0°.

[1]) Compare Dawson and Mc Crae, Trans. Chem. Soc. **79**, 493 (1901).

Table 4.

NH_3 concentration in aqueous solution (c)	NH_3 concentration in chloroform solution (c')	$k = c/c'$
0·9280 mols / litre	0·03506 mols / litre	26·46
1·921	0·07703	24·94
2·064	0·08350	24·72
2·274	0·09317	24·31
2·590	0·1083	23·92
3·700	0·1639	22·57
4·333	0·1996	21·70

By plotting k as a function of c', a curve is obtained from which the value of the ratio of distribution corresponding with a given value of c' can be directly obtained. These values of k have been used in the evaluation of $\delta = \frac{k - k'}{m}$ for the three hydroxides referred to. Table 5 contains the data in question.

Table 5.

Concentration of electrolyte (m)	Conc. NH_3 i. aqu. sol. (c)	Conc. NH_3 i. chlor. sol. (c')	$k = \frac{c}{c'}$	k (from curve)	$\delta = \frac{k - k'}{m}$
0·2 KOH	1·949	0·0841	23·18	24·66	7·40
0·5 KOH	1·978	0·0951	20·80	24·29	6·98
0·2 $NaOH$	2·016	0·0869	23·19	24·56	6·85
0·5 $NaOH$	1·944	0·0907	21·43	24·44	6·02
0·2 $^1/_2 Ba(OH)_2$	2·076	0·08905	23·32	24·50	5·90
0·2 $^1/_2 Ba(OH)_2$	3·397	0·1560	21·77	22·77	5·00

Since it is probable that barium ions combine to some extent with ammonia to form complex metal ammonia ions, the recorded values of δ for barium hydroxide are smaller than correspond with its true ammonia displacing power. For both potassium and sodium hydroxide, the value of δ appears to increase with decreasing concentration of the hydroxide; at concentrations corresponding with those of the copper solutions examined, somewhat higher values would be expected.

On the basis of these data it is quite certain that the ammonia displacing power of the cupriammonia base is very considerable but it is not possible to do more than assign lower and higher limiting values to its action.

Table 6 contains the experimental numbers obtained in distribution experiments in which ammoniacal solutions of cupric hydroxide were shaken with chloroform at 18°; the last column shows the molar ratio of combined ammonia to copper calculated from equation (6) with $\delta = 6$ and $\delta = 9$ as lower and higher limiting values respectively.

Table 6.

Con. of $Cu(OH_2)$ aeqs. p. litre (m)	Con. NH_3 i. aqu. solu. (c)	Con. NH_3 i. Chlorof. (c')	k (from curve)	Molar ratio $\frac{NH_3}{Cu}$ $\delta = 6$	$\delta = 9$
0.041	2.014	0.07968	24.80	2.8	3.3
0.0705	2.653	0.1087	23.90	2.9	3.5
0.081	3.011	0.1247	23.50	3.5	4.2
			Mean	3.1	3.7

According to equation (6) the value of the ratio of combined ammonia to copper is primarily dependent on the experimental determination of $(c - kc')$ and since this represents the very small difference between two relatively large numbers, the accuracy required in the experimental determination of c, k and c' is very high. Although these quantities were measured with the greatest possible care, the probable error in any one experiment is so large that only the mean value of the ratio of combined ammonia to copper need be considered.

The result of the experiments is not as definite as might be desired, but when the fact is taken into account that the molar ratio of total ammonia to copper in the solutions examined is of the order 100 : 1, it is scarcely possible to expect a more precise result. The calculated molar ratio of combined ammonia to copper corresponding with the higher limiting value of δ certainly points to the existence of a tetraammonia complex in solution although that corresponding with the lower limiting value would seem to indicate the formation of a complex containing a smaller proportion of ammonia. A value of δ midway between the upper and lower limiting values gives 3.4 for the molar ratio and this in view of the possible error involved in the evaluation may still be regarded as consistent with the view that the copper in the solutions examined is in the form of a tetraammonia complex.

The assumption that the cupriammonia base has the composition $Cu4NH_3(OH)_2$ has been previously (loc. cit.) found to be in agreement with the facts observed in connection with the solubility of cupric hydroxide in ammoniacal ammonium sulphate solutions. It is now found that the solubility of the hydroxide in pure ammonia varies with the ammonia concentration according to the requirements of this view and no modification of the hypothesis appears to be required as a result of the conductivity and distribution experiments which have been made.

In a recent paper Hantzsch and Robertson[1]) have also arrived at the conclusion that the cupriammonia base contains four mols ammonia per atom of copper. By means of the spectral photometer the authors have measured the „molar extinction“ for certain lines of the mercury spectrum and have found that this has the same value for an ammoniacal solution of cupric hydroxide as for a corresponding solution of a cupric salt in regard to which there can be no doubt that the copper is almost entirely present in the form of a tetraammonia complex. The optical method appears to be well adapted to the examination of solutions, which, like those of the hydroxide, contain relatively large quantities of ammonia; it is therefore satisfactory to find that the conclusions which I have reached by less direct methods are in agreement with those of Hantzsch and Robertson.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 4328 (1908).

The University.
Leeds, England.

On the complex oxalates of cobalt and nickel.

By

Stella Deakin, B. Sc., **Margaret Scott**, B. Sc. and **B. D. Steele**, D. Sc.

The oxalates of cobalt and nickel are very sparingly soluble in water, and they have also been described as being but slightly soluble in excess of an oxalate solution. In apparent contradiction of the latter statement it is found that double oxalates of these metals with the alkali metals have been isolated and described by various investigators and solutions of these double salts are frequently used for the electrolytic estimation of the metals.

The present investigation has been undertaken with the object of studying the nature of the change which occurs when the double salt is formed, of determining the nature of the equilibrium obtaining in solutions of the double salt and of measuring the magnitude of the equilibrium constants. It was hoped also that a satisfactory explanation of the above mentioned discrepancy might be forthcoming.

A number of experiments of a similar nature to those to be described have been carried out by Schäfer[1]) with the object of measuring the electro-affinity of the oxalion. Schäfer has shown that the formula of the copper ammonium oxalate in solution is probably $(NH_4)_2Cu(C_2O_4)_2$ and that of the potassium ion oxalate is $K_2Fe(C_2O_4)_2$ and the same formula has been assigned to the latter salt by Shepherd and Mees[2]). Analyses of the crystalline double salts in each case show these to have the same formula.

This similarity in composition of the crystalline double salt and the salt which preponderates in solution is no longer found in the case of cobalt and nickel, the solid salts in both cases being found to have the formula $K_2C_2O_4 . MC_2O_4 . 6H_2O$, whilst the experiments to be described in the sequel can only be interpreted as showing that the formula of the salt in solution is $(K_2C_2O_4)_2 . (MC_2O_4)_3$.

The determination of the formula of the dissolved salt.

Several methods have been employed for the determination of the formula of a complex salt in solution, of which the most important are 1. The

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45,** 294 (1905).

[2]) Journ. Chem. Soc. **87,** 189 (1905).

method of Bodländer[1]) which depends on measurements of electromotive force and 2. The measurement of the increase of solubility of the insoluble salt in solution of various concentrations of an alkaline salt of the same acid.

It has not been found possible to use the first method, as constant and reproducible values for the *EMF* could not be obtained for any cell containing cobalt or nickel as one electrode. The size and previous treatment of the metals was modified in various ways but without success, the best results being obtained with stout wires of cobalt or nickel which were surrounded with a considerable quantity of the same metal in the state of powder. With such electrodes it was possible to reproduce results to within a few millivolts; but, as the method depends on the measurement of an *EMF* of the order of magnitude of 10 or 20 millivolts, it is obvious that no satisfactory conclusion could be drawn from such measurements.

A series of experiments in which electrodes of the third kind were employed was no more satisfactory and the attempt to apply Bodländer's method was therefore abandoned.

The theory of the second method is briefly as follows: If the equilibrium in solution is such that the complex ion is formed according to the equation

$$mC_2O_4'' + n\,CoC_2O_4 \rightleftarrows Co_n(C_2O_4)_{m+n}$$

and if excess of CoC_2O_4 be present so that its active mass is constant, we have for equilibrium the relation

$$\frac{[Co_n(C_2O_4)_{m+n}]}{[C_2O_4'']^m} = K[CoC_2O_4]^n.$$

In such a solution let A represent the total concentration of oxalate radical and C that of the cobalt (or nickel), then, since the solubility of the cobalt oxalate in water is exceedingly small, we are justified in considering the dissolved cobalt oxalate to be practically entirely present as complex ion or molecule: but each of the latter contains n atoms of cobalt and therefore the concentration of the complex ion (if the complex salt is assumed to be nearly completely ionised) is $\frac{C}{n}\cdot$

In the same way, since each complex molecule or ion contains $m+n$ oxalate groups and the number of such groups is $\frac{C}{n}$ the total

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 597 (1902).

amount of oxalate present in the form of complex $= \frac{m+n}{n} C$ and the concentration of the remaining simple oxalate $= A - \frac{m+n}{n} C$. Representing by B the constant active mass of the cobalt oxalate the above equation becomes $KB = \frac{\frac{C}{n}}{\left(A - \frac{m+n}{n} C\right)^m}$ from which m and n can be evaluated by trial.

Experimental.

In order to measure the equilibrium a quantity of the solid cobalt or nickel oxalate was shaken for a prolonged period with a solution of potassium oxalate in a constant temperature bath. Samples of the solutions were removed and analysed at intervals of a few days or weeks as was indicated in each experiment. The total oxalate was estimated by titration with a standard solution of potassium permanganate, and the cobalt or nickel by electrolytic deposition from a solution containing a large excess of ammonium oxalate. The attempt to estimate the dissolved cobalt or nickel oxalate as the difference between the initial and final concentration of the oxalate radical was unsuccessful on account of the formation of solid solutions of potassium oxalate in cobalt oxalate.

The chemicals used were the oxalates of potassium, cobalt and nickel, each of which was submitted to processes of purification.

Several samples of potassium oxalate were found to be very alkaline in reaction, such were purified by repeated recrystallisation from water; the crystals were finally drained and dried.

All the available cobalt salts were found to be contaminated with nickel, and were therefore purified by the following process.

Potassium cyanide was added to the solution of cobalt chloride until the precipitate of cobalt cyanide which was first formed had redissolved. Solid caustic soda and bromine were then added alternately until there remained a permanent bromine colour and the solution was alkaline. The resulting very bulky solution was then boiled and after standing for 24 hours the precipitated nickelic oxide was removed by filtration. The filtrate was then evaporated nearly to dryness and the potassium cobalticyanide decomposed by heating with strong sulphuric acid, excess of the latter reagent being finally removed and the cobalt precipitated as carbonate by means of solid sodium carbonate

The cobalt carbonate was then dissolved in the least possible quantity of hydrochloric acid and the oxalate precipitated from this solution by a concentrated solution of oxalic acid. The pink precipitate of cobalt oxalate was finally removed by filtration, washed thoroughly with distilled water and dried.

The cobalt oxalate was found to differ in appearance according to the manner in which it was dried. Samples left in air dried to a tawny salmon pink powder which on prolonged standing in the dry atmosphere of on Australian summer slowly changed into a bright pink compound. Samples dried in a desiccator over sulphuric acid changed more rapidly into the same compound, and the same change occurred rapidly at 100° in an air bath.

Analyses of these two salts gave the following result.

Bright pink oxalate:

$$Co = 31{\cdot}95 \text{ and } 31{\cdot}9\,\% \quad C_2O_4\ 47{\cdot}5 \text{ and } 47{\cdot}6\,\%$$

Calculated for

$$CoC_2O_4 . 2H_2O\colon\ Co = 32{\cdot}2\,\% \qquad C_2O_4 = 48\,\%.$$

Salmon pink oxalate:

$$\text{Loss of water at } 100^0 = 16{\cdot}45\,\%.$$

Calculated for change

$$CoC_2O_4 . 4H_2O \rightarrow CoC_2O_4 . 2H_2O = 16{\cdot}45\,\%.$$

Just as in the case of the cobalt salts the nickel salts were found to be contaminated with cobalt, and a quantity of cobalt-free nickel oxalate was prepared by the following process.

The solution of nickel sulphate which had an acid reaction was neutralised with barium carbonate and the filtered solution shaken thoroughly with bromine water. By this means cobalt was precipitated probably as hydrated cobaltic oxide: this was removed by filtration and the filtrate boiled in order to get rid of the bromine which was present in excess.

To the solution of purified nickel sulphate thus obtained a concentrated solution of oxalic acid was added and the precipitated nickel oxalate washed thoroughly with distilled water and dried in air.

Analyses of this compound gave the following results:

$$Ni = 29{\cdot}7 \text{ and } 30{\cdot}25\,\% \quad C_2O_4 = 44{\cdot}71 \text{ and } 45{\cdot}2\,\%.$$

Calculated for

$$NiC_2O_4\colon\ Ni = 29{\cdot}3 \qquad C_2O_4 = 43{\cdot}8$$

The cobalt oxalate complex.

In the case of both cobalt oxalate and nickel oxalate the interpretation of experimental results was extremely difficult in the early stages

on account of the formation of solid solutions of potassium oxalate in the oxalate of the heavy metal.

The occurrence of this solid solution was shown in the case of the cobalt oxalate by the fact that in dilute solutions of potassium oxalate the concentration of the oxalate radical diminished simultaneously with the solution of the cobalt oxalate, whilst in more concentrated solutions the increase in cobalt concentration was always greater than that of the oxalate, both these phenomena indicating a removal of potassium oxalate from solution. In experiments carried out at 25° the rate of this removal was slow and its amount small, varying in value from 006 to .011 grammols per litre during the progress of different experiments.

Other difficulties of interpretation were traced to the use of different hydrates of cobalt oxalate as insoluble salt, and were avoided by the subsequent use of the $2H_2O$-salt only.

Table 1[1]).

Equilibrium between cobalt and potassium oxalates at 25°. *KB* calculated for

Expt.	A	C	$m=1, n=1$	$m=2, n=2$	$m=2, n=3$
1	0·0465	0·0015	0·0345	[0·395]	[0·26]
3	0·155	0·0068	0·048	0·17	0·109
4	0·213	0·0119	0·063	0·169	0·106
5	0·254	0·0204	0·096	0·226	0·142
6	0·311	0·0254	0·0975	0·189	0·120
7	0·359	0·0305	0·103	0·174	0·107
8	0·364	0·0340	0·115	0·195	0·120
10	0·582	0·079	0·186	0·221	0·130

[1]) Strictly speaking the formula $KB = \dfrac{\frac{C}{n}}{\left(A - \frac{m+n}{n} C\right)^m}$ which has been used in the above calculations is incomplete since it neglects to take into account the ionisation coefficients of the various substances. Representing by α and α' the value of this coefficient for the simple and complex oxalate respectively, the correct formula for the case that $m = 2$ and $n = 3$ is

$$KB = \frac{\frac{\alpha C}{3}}{\alpha'^2 (A - 1{\cdot}66\, C)^2}$$

and if the not improbable assumption is made that the complex salt is only slightly more ionised than the simple one we may use throughout the values for the ionisation of potassium oxalate. Constants which have been calculated in this manner lead to exactly the same conclusions as to the nature of the complex as those arrived at by the use of the simple formula, and the latter has therefore been preferred as involving no such assumption as to the magnitude of the ionisation coefficients.

The results of the measurements are given in tables 1, 2 and 3. In table 1, which contains the results at 25°, the total concentration of oxalate radical is given under A and the concentration of cobalt under C, the three last columns contain the values of the constant KB calculated for different values of m and n in the formula $(K_2C_2O_4)_m(CoC_2O_4)_n$.

Similar constants have been calculated and collected in table 2 for the experiments carried out at 49°.

Table 2.

Equilibrium between potassium oxalate and cobalt oxalate at 49°. KB calculated for

Expt.	A	C	$m=1, n=1$	$m=2, n=2$	$m=2, n=3$
13	0·272	0·0254	0·115	0·261	0·160
14	0·505	0·073	0·203	0·285	0·166
15	0·659	0·112	0·258	0·298	0·170
16	0·848	0·168	0·328	0·320	0·175
17	1·022	0·222	0·383	0·333	0·175
18	1·125	0·256	0·418	0·341	0·175
19	1·380	0·338	0·483	0·345	0·171

It will be seen from the figures in these two tables that the most probable formula for the complex which occurs in preponderating quantity in the solution is $(K_2C_2O_4)_2(CoC_2O_4)_3$.

In experiments 9, 11, and 12, which are tabulated in table 3, the equilibrium has been approached from the more concentrated side.

Table 3.

Experiments with strong solutions of potassium oxalate at 25°.

Expt.	Concentration of oxalate. Initial	Final	C	KB for $m=2, n=3$
9	0·594	0·566	0·0813	0·160
11	0·854	0·600	0·0865	0·128
12	0·901	0·610	0·0898	0·142

In these experiments solution of cobalt oxalate was accompanied by a very considerable fall in the concentration of the oxalate, and the simultaneous formation of a new solid phase could be clearly seen. Although the initial concentration of potassium oxalate differed considerably, all the experiments show a fall and converge towards a common value. This final value, which is probably not quite reached, must lie at the point of intersection of the solubility curves of the cobalt oxalate and of the potassium cobalt oxalate. That the values are not identical in the three experiments may perhaps be attributed to the extreme slowness with which the equilibrium condition is reached at 25°.

Some of the experiments showed slight concentration changes even after they had been shaking for seven months.

The equilibrium is reached with much greater rapidity at 49° and correspondingly we find that the calculated constant for $m = 2$ and $n = 3$ is much better at the higher than at the lower temperature. At the higher temperature no formation of solid double oxalate could be observed up to the highest concentrations employed, but it was found that the potassium oxalate concentration diminished with time in the same manner as, but at a greater rate than at the lower temperatures. The accompanying summary will show that the amount of potassium oxalate disappearing from solution is roughly proportional to its total concentration, a behaviour which is in accordance with the conclusion that the fall is due to the formation of a solid solution.

A	0·505	0·659	0·848	1·125	1·380
Lowering of oxalate concentration	0·013	0·021	0·020	0·031	0·039

The formation of a solid solution would also help to account for the variation in the observed constant since the active mass of the cobalt oxalate would probably vary slightly with the amount of dissolved potassium oxalate.

Crystals of the double oxalate were obtained by allowing three of the most concentrated solutions at 49° to cool slowly, the crystals were well drained, dried in the air, and analysed, with the result that all three samples were found to have the same composition.

The mean of five very concordant analyses was as follows:

$$Co = 14{\cdot}84\,\% \quad C_2O_4\ 41{\cdot}8\,\% \quad H_2O = 24{\cdot}96\,\%.$$

Calculated for $K_2C_2O_4 . CoC_2O_4 . 6H_2O$:

$$Co = 14\,\% \quad C_2O_4\ 41{\cdot}8\,\% \quad H_2O = 25{\cdot}6\,\%.$$

It thus appears that in addition to the complex $(K_2C_2O_4)_2(CoC_2O_4)_3$ there must be present in solution a certain amount of a compound in which the ratio of potassium oxalate to cobalt oxalate is unity.

The crystallised double oxalate is immediately decomposed into its components by treatment with water.

The nickel oxalate complex.

The equilibrium in the case of the nickel salt was attained much more rapidly but with even greater difficulty than that of the cobalt, and an extensive series of analyses was necessary in order to throw light on the behaviour of the solutions.

In the majority of the experiments two distinct equilibria, which will be referred to as maximum and minimum equilibria, were obtained

at different times. Early experiments were quite unintelligible on account of the extreme apparent inconsistency of the results, which to some extent were similar to those already described for the cobalt oxalate.

In very dilute solutions the solution of nickel was accompanied by a slight fall in the total concentration of the oxalate, the magnitude of the fall being, as in the case of the cobalt, approximately proportional to the initial concentration of the oxalate.

In more concentrated solutions there was a very rapid rise in the nickel concentration accompanied in all cases by a smaller rise in that of the oxalate. After passing through a maximum both the nickel and the oxalate fell slowly and finally reached a constant minimum value. The ratio of the fall in nickel concentration to that of the oxalate was about 0·5 in the two most concentrated solutions at 25°, but was equal to or greater than 1·0 for all other solutions. This rise and fall in concentration is well illustrated by experiment 9, the results of which are given in full in table 4.

Table 4.

Date	A	C	Change in concentration of Oxalate	Change in concentration of Nickel
22nd October	0·9329	0·1322		
23 „	0·9508	—	—	—
2th November	0·9573	0·1728	—	—
3 „	1·0158	0·2165	—	—
4 „	1·0196	0·2309	+ 0·0767	+ 0·0987
5 „	1·0006	—	—	—
12th December	0·8805	0·1627	— 0·1391	— 0·0682

The following appears to be the correct explanation of the observed phenomena.

The slight fall in potassium oxalate concentration is, like the similar fall in the case of the cobalt solutions, to be attributed to the previously mentioned solid solution of potassium oxalate in nickel oxalate, this also accounting for the fact that the rise in oxalate concentration is always less than the rise in that of the nickel. The rapid fall in the nickel and oxalate concentrations in experiments 9 and 10, in which two molecules of oxalate leave the solution for every atom of nickel, is to be attributed to the deposition of a complex double oxalate of the composition $K_2C_2O_4 . NiC_2O_4$. It is probable that were time available the final concentration of these two solutions would be found to be the same and would yield a value corresponding to the point of intersection of the solubility curves of the nickel oxalate and of the complex of the above formula: a point similar to that actually realised for

the cobalt salt. In the remaining experiments, in which the fall in oxalate concentrations was equal to or less than that of the nickel, there probably occurred a slow transformation of the solid nickel oxalate into some other hydrate or into another modification of the same hydrate. The solubility of the transformation product, presumably the more stable form, would necessarily be less than that of the original compound and therefore, when the solution is in equilibrium with the more stable form, the value of the constant would be proportionally less, since it contains B the value of the active mass (i. e. solubility) of this substance as a factor, or the constant at the minimum value is found to be less than that at maximum. That this is the correct explanation of the occurrence of two equilibria is further confirmed by experiments 13 and 16, in which the washed residue from former experiments which had reached the minimum was used as the solid phase; in these experiments one equilibrium only was obtained which corresponded with the minimum value in other experiments.

The results are summarised in tables 5, 6, 7, and 8, from which it will be seen that as in the case of cobalt oxalate the most constant values are those calculated on the assumption that the formula of the complex which preponderates in solution is $(K_2C_2O_4)_2(NiC_2O_4)_3$.

Table 5.

Equilibrium at maximum between potassium and nickel oxalates at 25°.

Expt.	A	C	KB calculated for $m=1$, $n=1$	$m=2$, $n=2$	$m=2$, $n=3$
2	0·2636	0·0279	0·135	0·324	0·196
4	0·4098	0·0553	0·186	0·310	0·182
5	0·5154	0·0868	0·255	0·374	0·210
6	0·598	0·1093	0·286	0·380	0·210
7	0·793	0·1565	0·326	0·340	0·184
8	0·842	0·1864	0·398	0·424	0·218
9*	1·0196	0·2309	0·412	0·373	0·191
10*	1·168	0·2611	0·405	0·315	0·162

* Separation of solid double salt occurred later.

Table 6.

Equilibrium at maximum between potassium and nickel oxalates at 49°.

Expt.	A	C	KB calculated for $m=1$, $n=1$	$m=2$, $n=2$	$m=2$, $n=3$
14	0·4814	0·0618	0·174	0·237	0·144
15	0·5800	0·0919	0·233	0·29	0·167
17	0·9091	0·1902	0.358	0·341	0·180
18	1·0168	0·2200	0·380	0·33	0·172
19	1·2579	0·3101	0·485	0·383	0·186

Table 7.

Equilibrium at minimum between potassium and nickel oxalates at 25°.

Expt.	A	C	KB calculated for $m=1$, $n=1$	$m=2$, $n=2$	$m=2$, $n=3$
1	0·1347	0·0065	0·0266	0·222	0·141
3	0·3067	0·0272	0·054	0·212	0·143
5	0·4954	0·0644	0·088	0·240	0·143
7	0·7881	0·1389	0·136	0·268	0·149
8	0·8247	0·1483	0·141	0·266	0·147
9	0·8805	0·1627	0·146	0·265	0·145

Table 8.

Equilibrium between same salts at minimum at 49°.

Expt.	A	C	KB calculated for $m=1$, $n=1$	$m=2$, $n=2$	$m=2$, $n=3$
11	0·2127	0·0156	0·043	0·237	0·151
12	0·3950	0·0436	0·071	0·232	0·140
13	0·4076	0·0478	0·076	0·246	0·146
16	0·6726	0·1021	0·109	0·232	0·135
17	0·8985	0·1614	0·140	0·244	0·136
18	0·9899	0·1966	0·164	0·278	0·149
19	1·2113	0·2673	0·197	0·293	0·151

There remains, as in the case of the cobalt, the possibility that a certain amount of a compound of the formula $(K_2C_2O_4)_2(NiC_2O_4)_2$ may be present.

The experiments show conclusively, however, that whether the number of molecules of nickel oxalate in each complex ion be two or three, there is no doubt that the number of oxalate radicals is two, and this fact affords a sufficient explanation of the apparently contradictory statements to which reference was made at the beginning of this paper. At low concentrations the complex oxalates of cobalt and nickel are very largely dissociated into their constituent simple salts, and correspondingly the simple oxalate whether of cobalt or nickel is only slightly soluble in an excess of diluted potassium oxalate. In more concentrated solutions, however, the amount of dissociation is less, and accordingly in stronger solutions of potassium oxalate the cobalt or nickel oxalate is soluble with formation of the complex salt.

A few measurements of the conductivity of solutions of different strength were made with the object of determining the relative magnitude of the conductivities of the simple oxalic and complex ions.

In a solution of potassium oxalate the total concentration of which is represented by c, the specific conductivity $\varkappa$ is given by

$$\varkappa = acu + acv \tag{1}$$

where a = the ionisation coefficient, and u and v = the specific ionic conductivities of the potassium and oxalate ions respectively.

In the same manner, for a solution of the same concentration of potassium ions but containing dissolved nickel oxalate, the specific conductivity is

$$\varkappa' = a(c - c')u + a'c'u + a(c - c')v + a'c'v', \tag{2}$$

where c', a' and v', respectively represent the total concentration, ionisation coefficient, of the complex molecule and the specific ionic velocity of the complex ion.

If the approximation be made that $a' = a$, an approximation which will be shown later to be not far from the truth, equation (2) becomes

$$\varkappa' = acu + acv + ac'(v' - v) \tag{3}$$

and from (1) and (3) we get

$$\varkappa - \varkappa' = ac'(v - v') = c'(av - a'v').$$

The difference in specific conductivity between two such solutions appears therefore to be proportional to the concentration of the complex molecule and to the difference between the average velocities of the simple and complex oxalate ions.

Table 9.

Conductivities of nickel oxalate complex given under $\varkappa'$

c	$\varkappa$	$\varkappa'$	$\varkappa - \varkappa'$
0·73	0·0627	0·0581	0·0046
1·08	0·0731	0·0671	0·006
1·37	0·1038	0·0935	0·0103
1·94	0·1361	0·1191	0·017

The results of the measurements which are tabulated in table 9 show that the average velocity of the complex is much less than that of the simple ion. A result which must be attributed to the lower specific conductivity, since a' is almost certainly greater than a, in accordance with the generally found relation between the ionisation of a simple ion and that of a complex formed from it by the addition of a neutral molecule.

Qualitative information as to the relative change in ionisation with dilution of the simple and complex oxalates was obtained by compara-

tive measurements of the nickel content and the colour intensity of a series of solutions.

The results of such measurements are given in table 10.

Table 10.

Nickel concentration C	Colour intensity i	Nickel concentration calculated for i
0·0398	1·0	[0·0398]
0·0478	1·175	0·0467
0·1021	2·47	0·984
0·1627	3·8	0·1515
0·1966	4·63	0·184
0·2672	5·92	0·236

It is apparent that the colour is not proportional to, but rises more slowly than the nickel concentration, from which behaviour the conclusion must be made that it is due to the complex ion and not to the undissociated molecule. If this be so then the change in ionisation with dilution can be calculated and compared with the corresponding change which occurs in a solution of potassium oxalate of the same concentration.

It we assume that α and α' are the ionisation coefficients of potassium oxalate and of potassium nickel oxalate of the concentration 0·0398, then the values of the coefficients for the other concentrations are as follows:

$c =$	0·0398	0·0478	0·1021	0·1627	0·1966	0·2672
Ionisation coefficients	α	$0{\cdot}98\,\alpha$	$0{\cdot}91\,\alpha$	$0{\cdot}89\,\alpha$	$0{\cdot}86\,\alpha$	$0{\cdot}85\,\alpha$
	α'	$0{\cdot}98\,\alpha'$	$0{\cdot}96\,\alpha'$	$0{\cdot}93\,\alpha'$	$0{\cdot}93\,\alpha'$	$0{\cdot}89\,\alpha'$

from which it will be seen that corresponding to the supposed greater ionisation of the complex salt the change in α' is much less than that in α.

That the increase in ionisation due to complex formation cannot be very great is evident from the fact that the value for α of a 0·04 solution of potassium oxalate is 0·822, whilst that of a similar solution of so strongly ionised a salt as potassium nitrate is only 0·89.

Summary.

In the foregoing paper the behaviour of cobalt and nickel oxalates in solutions of potassium oxalate has been studied and it has been shown that solid solutions containing potassium oxalate are formed with both salts. When the solid oxalates of cobalt and nickel are shaken with concentrated solutions of potassium oxalate, solution occurs accompanied

in both cases by the deposition of a solid double salt of the formula $K_2C_2O_4 . NiC_2O_4$ or $K_2C_2O_4 . CoC_2O_4$.

The equilibrium constant has been measured at 25° and at 49° and has been shown to increase with rise in temperature in the case of cobalt and to decrease with rise of temperature in the case of nickel.

The complex which preponderates in solution is the same in both cases, being represented by the formula $(K_2C_2O_4)_2(NiC_2O_4)_3$.

Two equilibria have been realised in the case of the nickel salt, each corresponding to the presence of a definite hydrate or other modification of nickel oxalate.

The degree of ionisation of the complex nickel salt has been shown to be probably greater than that of the simple oxalate, its ionic velocity on the other hand has been shown to be less.

Chemical Laboratories. The University, Melbourne.

Über galvanische Veredlung von Metallen.

Von

Ch. M. van Deventer und **H. J. van Lummel.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

§ 1. In den Jahren 1907 und 1908 haben wir in dem holländischen Wochenblatt „Chemisch Weekblad" die Ergebnisse einer elektrochemischen Untersuchung veröffentlicht[1]), welche wir hier nochmals zum Abdruck bringen, indem wir eine Reihe neuer Experimente hinzufügen.

Genannte Untersuchung wurde unternommen zur Prüfung einer Theorie, mittels welcher wir das abnorme elektrische Verhalten von gewöhnlichem[2]) Aluminium zu erklären versucht hatten. Bekanntlich verhält sich besagtes Metall in bezug auf Zink wie eine edlere Substanz, während dagegen bei Benutzung von amalgamiertem Aluminium das Metall sich weniger edel als Zink verhält[3]).

§ 2. Wenn zwei Zinkplatten einander berühren, ist die Potentialdifferenz Null, und teilt man der einen Platte eine gewisse Menge Elektrizität mit, so wird diese Menge sich sofort über beide Platten verteilen, bis die Gleichheit von Potential wieder hergestellt ist. Die dazu erforderliche Zeit, welche wir die Regressionszeit nennen wollen, ist fast verschwindend klein.

Befindet sich jedoch zwischen beiden Platten eine isolierende Schicht, so kann man den beiden Platten eine beliebige Potentialdifferenz mitteilen, welche längere Zeit bestehen bleibt: dies eben ist die Bedeutung eines Isolators.

Offenbar gibt es keinen absoluten Isolator; alle Substanzen, welche Isolatoren heissen, sind dies nur in relativem Sinne und arbeiten mit einer kürzern oder längern Regressionszeit. Wir können also einem Isolator (oder vielmehr einem Semi-Isolator) folgendes Merkmal beilegen:

Ein Isolator ist eine Substanz, welche, in dünner Schicht zwischen

---

[1]) Chem. Weekblad 1907, S. 771; 1908, S. 349.

[2]) „Gewöhnlich" im Gegensatz zu „amalgamiert".

[3]) Der eine von uns hat gezeigt, dass Aluminium im amalgamierten Zustande das Zink aus einer neutralen Salzlösung verdrängt. Chem. Weekblad 1907, S. 625 ff.

zwei Zinkplatten gebracht, es ermöglicht, während einer nicht verschwindend kleinen Regressionszeit eine Potentialdifferenz zwischen den Platten zu handhaben.

§ 3. Wenn aber die beiden Platten aus verschiedenen Substanzen bestehen, die eine z. B. aus Zink, die andere aus Kupfer, wenn die eine Platte geladen wird und eine isolierende Schicht zwischen beide geschoben, wie wird dann der Endzustand sein? Wird die durchsickernde Elektrizität die Herstellung der normalen Kontaktpotentialdifferenz der Metalle anstreben oder einfach vom höchsten zum niedrigsten Potential fliessen?

Unserer Meinung nach würde erstere Annahme die Isolatoren ihres spezifischen Charakters berauben; wir nehmen an, dass in einem Semi-Isolator die Funktion „isolieren“ die Funktion „leiten“ überherrscht und, dem eigentümlichen Charakter der Isolatoren zufolge, die durchsickernde Elektrizität, wenigstens im Anfange, von der Platte von höherm zur Platte von niedrigerm Potential fliesst und der ganze Vorgang eine Regressionszeit von nicht verschwindend kleiner Dauer beansprucht[1]).

Wir heben hervor, dass diese Annahme ein für unsere Theorie unentbehrliches Postultat ist.

Auch weisen wir jetzt schon darauf hin, welchen ungeheuren quantitativen Unterschied zwischen Leitern und Semi-Isolatoren jenes Merkmal erblicken lässt. Wenn die zwischen den Leitern eingeschaltete Schicht selbst ein Leiter ist, so wird die Regressionszeit nach verschwindend kleinen Fraktionen einer Sekunde gemessen werden; besteht die Schicht jedoch aus einem Isolator, so ist die Regressionszeit häufig nach Sekunden oder Minuten zu bemessen. Man wird nicht darüber erstaunt sein, wenn ein so grosser quantitativer Unterschied unter gewissen Umständen zu einem qualitativ verschiedenen Verhalten führt.

§ 4. Aus einem unserer Versuche hatten wir geschlossen, dass die Oberflächenschicht des Aluminiums, welche diesem Metalle solche abnorme chemische Eigenschaften verleiht, einen sehr grossen Widerstand gegen den elektrischen Strom darstellt[2]), und deshalb, weil sie ja sehr dünn ist, zu den Isolatoren oder Semi-Isolatoren gerechnet werden soll.

Ein Streifen gewöhnlichen Aluminiums ist also als ein Streifen

---

[1]) Bei einer genauen mathematischen Betrachtung wird sich vielleicht ergeben dass die Regressionszeit theoretisch immer unendlich gross ist. Man könnte dann aber die Regressionszeit definieren als die Zeit, welche nötig ist, um die Potentialdifferenz bis auf eine vom Endwerte sehr wenig verschiedene Grösse sinken zu lassen.

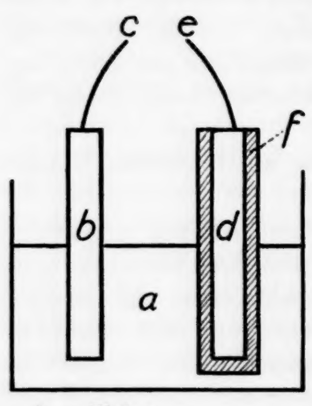
[2]) Chem. Weekblad 1907, S. 773.

eines Leiters erster Klasse zu betrachten, welcher auf beiden Seiten mit einer dünnen Schicht eines Semi-Isolators überzogen ist.

Tauchen wir einen solchen Streifen in ein Glas mit verdünnter Schwefelsäure (welche bekanntlich das Aluminium nur sehr langsam angreift), so wird in den ersten Augenblicken das Potential des Metalles von demjenigen der Säure unabhängig sein. Nach einiger Zeit jedoch wird durch den Semi-Isolator eine gewisse Menge Elektrizität hindurchgesickert und die Potentialdifferenz Null oder nahezu Null sein[1]).

Jetzt tauchen wir in dasselbe Glas einen Stab aus reinem Zink: sofort nimmt dieses Metall ein bestimmtes (negatives) Potential gegen die Säure an. Der Zustand ist also folgender (Fig. 1):

Das reine, nicht isolierte Aluminium hat ein niedrigeres Potential als das Zink, so dass, wenn kein Isolator da wäre, bei Verbindung von *c* und *e* im Schliessungsdrahte der Strom von *b* nach *d* fliessen würde. Jetzt aber ist der Semi-Isolator da, und bei Verbindung von *c* mit *e* stellt sich in etwa einer Mikrosekunde[2]) die normale Kontaktpotentialdifferenz von Zink und Aluminium ein, und also ist auch das vom Isolator umgebene Stück Aluminium auf negatives Potential herabgedrückt. Da jedoch (vgl. § 3) die Elektrizität durch den Semi-Isolator von höherm zu niedrigerm Potential hindurchsickert, wird durch *f* hindurch von *a* zu *d* Elektrizität fliessen, und zwar mit sehr geringen Mengen pro Zeiteinheit, da die Regressionszeit, wie betont wurde, sehr gross ist, jedenfalls gross im Vergleich mit der Zeit, welche die Elektrizität bedarf, um die gut leitenden Teile des Kreises zu durchlaufen.



b = Zink
d = Aluminium
a = Schwefelsäure
f = Isolierende Schicht

Fig. 1.

Sobald eine geringe Menge Elektrizität durch *f* geflossen ist, wird das Potential der Säure *a* um ein Geringes erniedrigt; ebenfalls das Potential des Zinkes usw., so dass eine geringe Menge Elektrizität durch den Schliessungsdraht von Aluminium zum Zink strömt und weiter vom Zink zur Säure, lange bevor von der Säure zum Aluminium diejenige

[1]) Man könnte meinen, das System würde als Kondensator wirken. Wir glauben jedoch, dass die isolierende Funktion der Schicht hierzu zu schwach ist.

[2]) 1 Mikrosekunde $= \frac{\text{Sekunde}}{10^6}$.

Menge Elektrizität hindurchgesickert wäre, welche nötig ist, um die Potentialdifferenz zwischen Säure und Aluminium aufzuheben. Es entsteht also ein Strom, in welchem das Aluminium den positiven, das Zink den negativen Pol bildet, gerade umgekehrt also, als der Fall sein würde, wenn der Semi-Isolator nicht zugegen wäre. Durch den Isolator ist das Aluminium also in elektrischer Hinsicht veredelt, wie es auch in vielen chemischen Eigenschaften aus derselben Ursache sich als ein edles Metall erweist.

Um kurz zu wiederholen: der Semi-Isolator bedingt die Umkehrung des Stromlaufes, weil die Regressionszeit sehr gross ist im Vergleich mit der Durchströmungszeit für die leitenden Teile des Kreises und deshalb die Kontakte von *Al* mit *Zn* und von *Zn* mit Säure einen Stromlauf determinieren, bei welchem das Aluminium den positiven Pol bildet, lange bevor die Potentialdifferenz von Säure und Aluminium auf Null gesunken sein könnte[1].

Aus obiger Betrachtung lässt sich auch folgern, dass die isolierende Funktion der Schicht nicht einmal sehr intensiv zu sein braucht, um die Erscheinung der Umkehrung zu bedingen. Wenn die Regressionszeit grösser ist als die Umlaufzeit der Elektrizität in den leitenden Teilen der Kette, wird die Umkehrung eintreten. Dieser Umstand ist dem experimentellen Teile der Untersuchung sehr günstig, denn wenn die Menge der in jener Umlaufzeit durchgelassenen Elektrizität sehr gering ist, ist der Strom selbstverständlich sehr schwach. Anderseits, wenn der isolierende Charakter allzusehr abgeschwächt wird, tritt der Einfluss der normalen Verhältnisse zu stark in den Vordergrund. Die Theorie fordert also ein Optimum für die Stärke des umgekehrten Stromes.

Auch sei noch darauf hingewiesen, dass die Umkehrung nur dann eintreten kann, wenn das nicht isolierte Metall ein niedrigeres Potential hat als die Säure, da die Elektrizität von der Säure

[1]) Herr J. J. van Laar, der unsere Theorie irrig nannte (Chem. Weekblad 1908, S. 124) behauptete, ein Semi-Isolator sei nur ein Widerstand und niemals imstande, eine Umkehrung der Stromrichtung zu verursachen. Wir hatten damals aber die Bedeutung der Regressionszeit noch nicht betont, und vielleicht wird Herr van Laar jetzt günstiger urteilen. Auch sagte er: Die Stromrichtung wird nur bedingt von der elektromotorischen Wirksamkeit an den Grenzflächen. Wir werden die Existenz einer solchen Wirksamkeit nicht verneinen, indem wir selbst von Durchsickern der Elektrizität sprachen. Selbst scheint es uns nicht unmöglich, über den Mechanismus des Durchsickerns gewisse nähere Vorstellungen zu machen. Vielleicht besteht der Vorgang in einer Art von Diffusion oder Osmose von Elektronen. Dies kann aber jetzt dahingestellt bleiben.

zum isolierten Metall hinüberfliessen muss und letzteres Metall das Potential des nicht isolierten angenommen hat.

§ 5. Nachdem wir es plausibel gemacht hatten, dass die Umkehrung des elektromotorischen Verhaltens des Zinks und Aluminiums ihre Ursache in einer semiisolierenden Schicht findet, wünschten wir experimentelle Kontrolle für diese Ansicht und versuchten Zink und Magnesium umzukehren (oder Magnesium in bezug auf Zink zu veredeln), indem das Magnesium künstlich von einem Isolator umgeben werden sollte. Denn, wie gesagt, nach unserer Theorie soll das nicht isolierte Metall die Richtung des Stromlaufes bedingen und das isolierte immer als positiver Pol arbeiten, wenn wenigstens das erste Metall negativ ist in bezug auf die Säure.

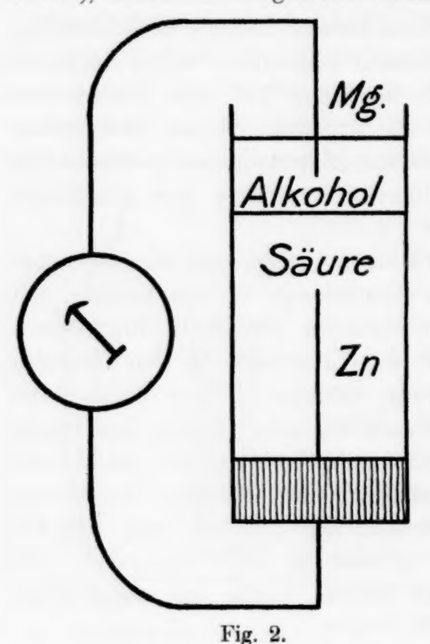


Fig. 2.

Nach einigen vergeblichen Versuchen mit Harz, Fett, Kollodium, Mastik — mit welchen Substanzen ein Streifen Magnesium bedeckt wurde — griffen wir nach isolierenden Flüssigkeiten und benutzten folgendes einfache Instrumentarium.

In eine vertikal gerichtete, dickwandige, ca. 1·5 cm weite Glasröhre von etwa 15 cm Länge wurde mittels eines Korkpfropfens ein Streifen amalgamiertes Zink eingeklemmt, auf welchen man Normalschwefelsäure goss. Das Zink war verbunden mit einem Multiplikatorgalvanometer, mit welchem ebenfalls ein Streifen Magnesiumband in Verbindung stand. Wenn letzteres Metall in die Säure hineintauchte, gab die Nadel eine Ablenkung in eine Richtung, welche wir die normale Richtung nennen. Jetzt wurde das Magnesium aus der Flüssigkeit gehoben und gereinigt; auf die Säure goss man vorsichtig eine Schicht (ein bis zwei Zentimeter hoch) einer leichten und schlecht leitenden Flüssigkeit und liess das Magnesium in dieselbe hinabsinken, indem man mittels einer Stellschraube das Ende des Streifens mehr oder weniger der Trennungsfläche der Schichten nähern konnte.

Bei Benutzung von Paraffinöl, Benzol, Äther, auch von ätherischer

Sublimatlösung blieb die Nadel in Ruhe, solange das Magnesium die Grenze nicht überschritt.

Absoluter Äthylalkohol jedoch änderte die Sachlage, und es trat mit dieser Flüssigkeit ein Strom ein in abnormer Richtung. Auch Propylalkohol (normaler) zeigte sich geeignet zum Hervorrufen jener eigentümlichen Erscheinung.

Die Grösse der abnormen Abweichung steht im Zusammenhang mit der Verunreinigung der Flüssigkeit; eine Mischung von etwa 5 % Wasser und 95 % Alkohol ergab die grösste Ablenkung, indem Zusatz von mehr Wasser den Strom in normale Richtung trieb. Es existiert also ein Gemisch von Alkohol und Wasser, für welches die Umkehrung oder Veredlung eintreten kann, und da diese Lösung noch immer ein schlechter Leiter ist, obwohl kein starker Isolator, sahen wir dieses Ergebnis als eine Stütze für unsere Theorie an und als eine Anregung, nach andern derartigen Erscheinungen zu suchen.

Durch spezielle Experimente machten wir es wahrscheinlich, dass die Erscheinung weder Kontaktverhältnissen an der Trennungsfläche, noch einem Thermostrome zugeschrieben werden kann[1]).

§ 6. Aus unserer Theorie ergibt sich, dass die Stromrichtung nur von dem nichtisolierten Metall bedingt wird und es also gleichgültig ist, welches Metall in den Isolator gesenkt wird.

Dennoch wird für die Stärke des umgekehrten Stromes die Art des isolierten Metalles nicht gleichgültig sein. Einem Semi-Isolator kommt ja auch die Funktion eines Leiters zu, und nach dieser Funktion ist das System bestrebt, einen Strom in normaler Richtung hervorzurufen: der resultierende Effekt wird also von dem Streite zwischen zwei Einflüssen bedingt, welche einander gegenüberstehen.

Es ist jedoch möglich, den entgegenarbeitenden Einfluss zu eliminieren. Wenn die Art des isolierten Metalles gleichgültig ist, so kann man für beide Pole dasselbe Metall wählen, und durch diese Wahl ist zugleich ein störender Effekt ausgeschlossen.

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, soll also die Kette:

$$Zn^{I} \mid \text{Säure} \mid \text{Isolator} \mid Zn^{II}$$

einen Strom liefern, in welchem das isolierte Zn^{II} den positiven Pol bildet und also als edles Metall auftritt. Wir legten diesem Spezialfall den Namen „galvanische Selbstveredlung“ bei.

---

[1]) Die Verunreinigung wurde auch öfters mit verdünnter Schwefelsäure hervorgebracht; manchmal auch durch vorsichtiges Rühren in der Nähe der Grenzfläche. Für nähere Einzelheiten müssen wir auf die holländische Abhandlung hinweisen. (Chem. Weekblad 1907, S. 771).

In der Tat gelang es uns, für mehrere wichtige Metalle die Selbstveredlung mittels Äthylalkohol und Propylalkohol zu realisieren, und wir konnten auf Grund unserer Experimente folgende Tabelle zusammensetzen:

Kette				Ablenkung
$(Zn, Hg)^{I}$	$n \cdot H_2SO_4$	Alkohol	$(Zn, Hg)^{II}$	Edel [1]
Zn^{I}	$n \cdot H_2SO_4$	Alkohol	Zn^{II}	Edel
Zn^{I}	$n \cdot HCl$	Alkohol	Zn^{II}	Edel
Cd^{I}	$n \cdot HCl$	Alkohol	Cd^{II}	Edel
$(Sn, Hg)^{I}$	$n \cdot H_2SO_4$	Alkohol	$(Sn, Hg)^{II}$	Edel
Sn^{I}	$n \cdot HCl$	Alkohol	Sn^{II}	Edel
$(Pb, Hg)^{I}$	$n \cdot HCl$	Alkohol	$(Pb, Hg)^{II}$	Edel
Pb^{I}	$n \cdot HCl$	Alkohol	Pb^{II}	Edel
Ni^{I}	$n \cdot H_2SO_4$	Alkohol	Ni^{II}	Edel
Cu^{I}	$n \cdot H_2SO_4$	Alkohol	Cu^{II}	Edel
Cu^{I}	$n \cdot HCl$	Alkohol	Cu^{II}	Edel
$(Cu, Hg)^{I}$	$n \cdot H_2SO_4$	Alkohol	$(Cu, Hg)^{II}$	Unsicher
$(Cu, Hg)^{I}$	$n \cdot HCl$	Alkohol	$(Cu, Hg)^{II}$	Unsicher
$(Cu, Hg)^{I}$	$n \cdot HCl$	Alkohol	$(Cu, Hg)^{II}$	Edel
Ag^{I}	$n \cdot H_2SO_4$	Alkohol	Ag^{II}	Null
Ag^{I}	$n \cdot HCl$	Alkohol	Ag^{II}	Null
Pt^{I}	$n \cdot H_2SO_4$	Alkohol	Pt^{II}	Null

Wir fügen dieser Tabelle einige Bemerkungen hinzu:

a. Die Reihenfolge der benutzten Metalle ist dieselbe wie diejenige der Spannungsreihe von Poggendorff vom Jahre 1848 [2]), welche von uns qualitativ kontrolliert wurde, indem wir einer Nickelelektrode andere Metalle in $n\, H_2SO_4$ und $n \cdot HCl$ gegenüber stellten und an dem Galvanometer Richtung und Grösse der Ablenkung beobachteten.

b. Die Erscheinung der Selbstveredlung realisiert ein Paradoxon, indem sie die Möglichkeit dartut, eine Kette, welche an sich keinen Strom liefern kann, durch Einschaltung eines schlechten Leiters zur Stromlieferung zu zwingen.

c. Die Ablenkung in abnorme Richtung nannten wir eine edle Ablenkung.

d. Diese edle Ablenkung betrug in den meisten Fällen etwa zehn Teilstriche der Skala des Galvanometers, welches für Blei gegen Nickel eine (unedle) Ablenkung von etwa 30 Teilstrichen derselben Skala gab.

e. Die edle Ablenkung hielt längere Zeit an. Beim Versuche mit Zinn z. B. war sie nach einer Stunde noch acht Teilstriche gross, und man konnte durch Drehen der Stellschraube dieselbe noch vergrössern.

---

[1]) (Zn, Hg) bedeutet amalgamiertes Zink.

[2]) Siehe Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität I, 720 (1893).

Häufig wurde beim Einsenken von Stab II in den ersten Momenten eine unedle Ablenkung beobachtet, welche jedoch bald zurücklief und offenbar mit der Haupterscheinung nichts zu schaffen hatte.

f. Das Amalgamieren wirkte meistens nicht günstig; beim Kupfer waren die Ergebnisse bei Benutzung von amalgamiertem Metall sogar unsicher.

g. Die Ablenkung war beim Kupfer am geringsten, nur 5 Teilstriche.

h. Dass bei Silber und Platin keine Ablenkung eintrat, ist leicht verständlich. Diese Metalle werden von $n.H_2SO_4$ und $n.HCl$ gar nicht angegriffen, und also hat die Kette keine Energiequelle, welche einen Strom liefern könnte[1]).

i. Nach diesen Selbstveredlungen ist es wahrscheinlich, dass Kupfer noch schwach negativ ist in bezug auf $n.HCl$ und $n.H_2SO_4$. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit einem ältern, aber anscheinend tüchtigen qualitativen Versuche von Buff[2]) und kann betrachtet werden als eine Bestätigung der Ansichten Billitzers[3]). Der Nullpunkt der Potentialreihe für Metalle in bezug auf verdünnte Schwefelsäure liegt also mutmasslich ein wenig unter Kupfer.

§ 7. Im Falle der Selbstveredlungen wurde die Theorie einer relativ leichten Prüfung unterzogen. Anders jedoch wird die Sachlage, wenn die zwei Pole nicht aus demselben Metall bestehen. Jetzt hat man einen Streit zu erwarten zwischen zwei Bestrebungen und also nicht auf so günstige Resultate zu hoffen. Dennoch gelang es uns, die Umkehrung der normalen Stromrichtung für mehrere Metallpaare[4]) mittels eines Isolators und also mehrere Fälle von galvanischer Veredlung zu verwirklichen, wenngleich mit grösserer Mühe und öfters mit geringerm quantitativen Erfolge.

Bei den meisten Versuchen mit zwei Metallen zeigte es sich erwünscht, die Dicke der Alkoholschicht erheblich zu steigern.

Wir geben jetzt eine kurze Beschreibung der Versuche mit zwei Metallen.

---

[1]) Normale Salpetersäure gab in einer Kette mit Silberelektroden während mehrerer Minuten weder einen Strom, noch chemische Wirkung.

[2]) Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität I, 209; Pouillet-Müller III, 348.

[3]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl., S. 227.

[4]) Die jetzt zu beschreibenden Versuche wurden noch nicht publiziert.

a. **Veredlung von *Mg* in bezug auf *Zn*.**

Schon beschrieben in § 5.

b. **Veredlung von *Mg* in bezug auf *Cd*[1]).**

Die Kette war:

Cd | *n* . H_2SO_4 | Äthylalkohol | *Mg*.

Länge des *Cd*-Stabes 4·5 cm, Höhe der Säureschicht 5·5 cm, Höhe der Alkoholschicht 5·5 cm.

Schon wenn das Magnesium 1 cm in den Alkohol eingetaucht wurde, fing die Nadel an, sich in abnorme Richtung zu verschieben. Die Ablenkung aus dem Nullstande war im Maximum (es wurden drei Versuche gemacht) etwa zehn Skalenteile des Galvanometers[2]) und dieses Maximum wurde erreicht, wenn das Magnesium 3·5 bis ungefähr 5 cm eintauchte. Der Alkohol wurde hier, wie in den folgenden Versuchen, verunreinigt, indem man mit einem Glasstabe die Flüssigkeit in der Versuchsröhre ein wenig rührte.

Bei diesem Metallpaare machten wir die eigentümliche Erfahrung, dass die Veredlung nicht gelang, wenn statt Schwefelsäure Salzsäure benutzt wurde.

c. **Veredlung von *Mg* in bezug auf *Sn*.**

Sn | *n* . H_2SO_4 | Äthylalkohol | *Mg*.

Länge des Zinnstabes 4 cm, Höhe der Säureschicht 6 cm, Höhe der Alkoholschicht wechselnd.

Bei diesem Paare war die grösste abnorme Ablenkung 5 Teile, wiewohl man die Höhe der Alkoholschicht bei einem Versuche bis zu 11 cm steigerte. Dennoch ist das Ergebnis ein sehr bestimmtes zu nennen, indem die Nadel in zwei Stunden das Maximum erreichte und drei Viertelstunden auf diesem Punkte stehen blieb.

Beim ersten Eintauchen des Magnesiums trat, wie öfters der Fall war, eine normale Ablenkung ein, welche mehr oder weniger schnell zurücklief und in eine abnorme Ablenkung umschlug.

Das Magnesium wurde bei diesen Versuchen merklich von dem mit Säure verunreinigten Alkohol angegriffen, indem die anfangs glänzende Oberfläche matt und grau wurde. Wir sind aber der Meinung, dass in dieser Änderung der Oberflächenbeschaffenheit die Ursache der abnormen Stromrichtung nicht zu suchen ist, da bei mehreren Versuchen, bei welchen die Umkehrung nicht gelang, dieselbe Trübung der Oberfläche nichtsdestoweniger eintrat.

---

[1]) Das *Cd* war *Zn*-frei und nicht amalgamiert.

[2]) Bei einem Versuche sogar zwölf Skalenteile.

d. Veredlung von *Zn* in bezug auf *Cd*.

Cd | *n*. *HCl* | Äthylalkohol | *Zn*.

Die Versuche mit dieser Kette gaben sämtlich eine bestimmte, dauernde abnorme Ablenkung, jedoch von sehr verschiedener Grösse.

Bei einem der Versuche (mit Propylalkohol als Isolator) war die bleibende, abnorme Ablenkung nur 4 Skalenteile gross; bei einem zweiten jedoch (mit Äthylalkohol) stieg sie bis zu neun Teilen, während in beiden Fällen die Alkoholschicht nicht dicker war als $1^1/_2$ cm.

Ein dritter Versuch ergab vier Teile, und nachher sechs, wenn man dem Isolator eine Dicke von 3·5 cm gab.

Bei dem zweiten der genannten Versuche trat eine sehr auffallende und der Theorie sehr günstige Erscheinung ein. Die Schicht des Isolators war 1·4 cm tief, und man hatte zufällig (nachdem schon eine abnorme Ablenkung in der Nähe der Trennungsfläche gefunden war) das Magnesium so hoch aufgezogen, dass es nur 4 mm in den Alkohol hineintauchte und die Nadel im Nullstande in Ruhe blieb. Nach einiger Zeit jedoch (offenbar infolge der Diffusion, welche Salzsäure emportrieb und den Alkohol auch in höhern Schichten leitend machte) bewegte sich die Nadel langsam in abnorme Richtung, und nach einer Viertelstunde war eine Ablenkung von acht Skalenteilen erreicht, welchen Wert sie mehrere Minuten beibehielt. Offenbar hatte sich die Optimumschicht nach oben hin verschoben.

e. Veredlung von Zink in bezug auf Zinn.

Sn | *n*. H_2SO_4 | Äthylalkohol | *Zn*.

Zinnstab 4·3 cm, Säureschicht 6 cm, Alkoholschicht 6·5 cm.

Beim Einsenken von Zink bis 3·6 cm Tiefe zeigte sich (in den beiden diesbezüglichen Versuchen) eine normale Ablenkung, die jedoch zurücklief und alsbald in eine abnorme Ablenkung umschlug. Das Maximum wurde erhalten, wenn das Zink, nachdem ein wenig gerührt war, über eine Strecke von 5·2 cm eintauchte; es betrug fünf Skalenteile, wobei dieser Wert wenigstens eine halbe Stunde konstant blieb und vielleicht viel längere Zeit, denn am folgenden Morgen war die Ablenkung noch immer abnorm.

f. Veredlung von Zinn in bezug auf Blei.

Pb | *n*. *HCl* | Äthylalkohol | *Sn*.

Die Alkoholschicht war nicht tiefer als 2 cm. Bei zwei Versuchen mit Äthylalkohol beobachtete man eine schöne abnorme Ablenkung von zehn Teilen im Maximum. Diese Ablenkung war wenigstens eine halbe

Stunde konstant, und als sie abzunehmen anfing, konnte man durch Drehen mit der Stellschraube diesen Betrag wieder erhalten.

Bei Benutzung von Propylalkohol als Isolator war die Ablenkung geringer, aber auch jetzt von längerer Dauer.

g. Veredlung von *Mg* in bezug auf *Ni*.

Die diesbezüglichen Versuche misslangen sämtlich, sowohl mit $n.H_2SO_4$ als $n.HCl$, selbst wenn wir eine sehr tiefe Schicht Alkohol benutzten und das Präparat mehrere Tage sich selbst überliessen.

Die Oberfläche des Magnesiums wurde sehr rauh und dunkel; nichtsdestoweniger stellte die Umkehrung sich nicht ein. Es scheint uns deshalb, dass die Entwicklung einer solchen rauhen Oberflächenschicht die Umkehrung nicht bedingen kann.

§ 8. Erwähnt sei noch eine eigentümliche Erscheinung, welche zu dieser Kategorie von Tatsachen gehört.

Die Spannungsreihen von Faraday und Poggendorff für verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure machen Kupfer zu einem edlern Metall als Nickel, welches Ergebnis zu erwarten war[1]). Jedoch steht in Faradays Tabelle für halbverdünnte starke Salzsäure das Nickel als das edlere Metall notiert; könnte hier vielleicht von einem Druckfehler die Rede sein?

Das zur Entscheidung ausgeführte Experiment bestätigte jedoch Faradays Angabe: Kupfer ist in $4^1/_2$-normal Salzsäure in bezug auf Nickel unedel.

Offenbar soll es eine Konzentration von Salzsäure geben, für welche Kupfer und Nickel im gleichen Grade unedel sind. In der Tat blieb die Nadel in Ruhe, wenn die Salzsäure auf eine Konzentration von 3·2 Äquivalente pro Liter gebracht wurde.

Wenn man jetzt die Kupferelektrode hinaufzog, eine Schicht Propylalkohol auf die Säure goss und das Kupfer in den Isolator hinabliess, zeigte die Nadel eine abnorme Ablenkung von 7 Skalenteilen: das Kupfer war also veredelt.

§ 9. Im Obigen haben wir die Experimente und deren Ergebnisse beschrieben, wie sie entstanden sind, d. h. in Verbindung mit einer bestimmten Theorie.

Obwohl wir selbst aber diese Theorie verteidigten und verpflichtet sind, dieselbe eine gute Führerin bei unserer Untersuchung zu nennen, sind wir selbst jedoch der Meinung, dass es erlaubt ist und sogar geboten, die experimentellen Ergebnisse getrennt von unserer theoretischen

[1]) Vgl. § 6a.

Deutung zu betrachten und zu beurteilen. Bekanntlich ist es häufig vorgekommen, dass eine unrichtige Theorie zu richtigen Experimenten führte und nachher eine ganz andere Erklärung für dieselben gefunden wurde: wir müssen diese Möglichkeit auch für unsere Untersuchung zulassen.

Wir müssen sie zulassen, und um so mehr, als Herr J. J. van Laar, welcher die Güte hatte unsere Ansichten zu prüfen, mit denselben nicht einverstanden sein konnte[1]). In dieser Abhandlung haben wir unsere Theorie ausführlicher diskutiert; vielleicht gelang es uns jetzt, sie mit grösserer Deutlichkeit vorzutragen, eventuellem Missverständnis zu entgehen und ihr dadurch ein besseres Schicksal zu sichern. Für den Fall, dass dem nicht so ist, weisen wir darauf hin, dass Herr van Laar eine hübsche ionologische Erklärung angedeutet hat, und dies kann gewiss keine Schmach sein für eine Untersuchung, welche Svante Arrhenius gewidmet ist.

Weltevreden, Java, August 1908.

Nachtrag.

Nachdem obige Mitteilung schon weggeschickt war, fanden wir, dass das von uns benutzte Galvanometer nicht ganz in Ordnung war, und wahrscheinlich die beobachteten Ablenkungen nicht ganz die ihnen von uns zugeschriebene Bedeutung hatten.

Wiewohl unsere Untersuchung nur qualitativen Wert haben könnte, erschien es uns erwünscht, unsere Ergebnisse näher zu prüfen, und deshalb wiederholten wir mehrere Versuche mit einem von Fehlerquellen befreiten Instrumente. Die neuen Ergebnisse waren sämtlich mit den alten in Übereinstimmung; ja in den meisten Fällen war die Ablenkung grösser als vorher. So wurde jetzt für das System

$$Zn \mid n\,.\,H_2SO_4 \mid \text{Äthylalkohol} \mid Mg$$

eine maximale Ablenkung von 35 bis 40 Skalenteilen beobachtet, welche wenigstens eine Stunde konstant blieb.

Wiederholt wurden die Versuche über die Veredlung von *Mg* gegen *Zn* und *Cd* mit $n\,.\,H_2SO_4$, und von *Zn* gegen *Sn* mit $n\,.\,H_2SO_4$; weiter die Selbstveredlungen von *Cd* und *Ni* mit $n\,.\,H_2SO_4$.

Die Versuche über Selbstveredlung von *Cu* hatten auch diesmal geringern Erfolg; ja, die Ergebnisse waren sogar jetzt noch mehr schwankend als bei der ersten Versuchsreihe. Wahrscheinlich wird dieses Metall allzuwenig von verdünnter Säure angegriffen.

[1]) Chemisch Weekblad 1908, S. 124; vgl. ebenda 388.

Weltevreden, 14. September 1908.

Chemical dynamics of the alkyl iodides.
Part II.

By

Miss **K. A. Burke** and **F. G. Donnan**.

(With 2 figures in text.)

In a former paper[1]) the authors have studied the velocity of interaction between silver nitrate and the alkyl iodides in alcoholic solution. The reaction was found to be "pseudo-bimolecular" in type, that is to say, the velocity-coefficient of the simple bimolecular equation varied (increased) very considerably with the initial concentrations of the reacting substances, though it remained fairly constant during the course of any particular reaction. Thus, if we consider a reaction-mixture, originally $\frac{n}{20}$ with respect both to silver nitrate and alkyl iodide, at the moment when it has become $\frac{n}{40}$, the reaction is found to be proceeding more rapidly than in a solution in which the components are initially $\frac{n}{40}$. There would appear to be only two ways of explaining this behaviour; either the reacting components (one or both) contain an impurity which acts as an accelerating catalyst, or the products of the reaction (some or all) act in this way. The former explanation appears unlikely, since there is no difficulty in reproducing the experimental results with different samples of the reacting components, and it is difficult to imagine that the „impurity" referred to would always be present in constant (relative) amount. On the other hand, if the accelerating effect be due to some or all of the products, then there arises the difficulty of accounting for the very fair constancy of the velocity coefficient in a particular experiment, since the concentration, and therefore the accelerating effect of the products increases as the reaction proceeds. This difficulty is, however, rather apparent than real. If the concentrations of any of the actually reacting substances should

[1]) Journ. Chem. Soc. 85, 555 (1904).

decrease during the reaction more rapidly than the (analytically determinable) concentrations of the silver nitrate and alkyl iodide, then the velocity-coefficient of the bimolecular equation referred to the latter substances (as determined analytically) would decrease during a particular reaction. This decrease might be more or less completely compensated by the accelerating action of the products, and so give rise to a reaction which was, from a kinetic standpoint, of pseudo-bimolecular type[1]). A reference to the data given in our previous paper would appear to favour this explanation, since in several cases the velocity-coefficient showed a distinct tendency to decrease during the reaction, thus pointing to incomplete compensation between the conflicting influences referred to.

This explanation is only offered here as a preliminary hypothesis

1. Effect of the products on the velocity of the reaction.

The chief products of the reaction are silver iodide, nitric acid, alkyl nitrate and ether. Experiments were first made to test the effect, if any, produced by alkyl nitrate and (anhydrous) nitric acid. For this purpose the reaction between ethyl iodide and silver nitrate in ethyl alcohol solution was chosen, and the reaction was carried out in the same manner and at the same temperature as described in the previous paper, the same units and methods of measurement being employed.

The alcoholic solution of HNO_3 was prepared as follows. A solution of $AgNO_3$ in dry alcohol of known strength was placed in a flash furnished with a calcium chloride guard tubet, the whole being kept cool by immersion in ice. A stream of HCl dried over phosphorus pentoxide, was then passed into the solution until all the silver was precipitated as chloride[2]). Any slight excess of HCl was then removed by addition of the requisite amount of alcoholic silver nitrate solution, the silver chloride filtered off, and the solution (if necessary) made up to a given strength by addition of dry alcohol. Dilute alcoholic solutions of HNO_3 so formed proved to be remarkably stable. They could be kept unchanged at ordinary temperatures for several days, and could be heated to 25° in a thermostat for an hour without any esterification being detected.

---

[1]) i. e. When referred, as stated, to the "total" concentrations of silver nitrate and alkyl iodide.

[2]) As shown by Tafel (Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 592 (1896)), no perceptible formation of methyl chloride occurs in the case of methyl alcohol.

Table 1.

Effect of $C_2H_5NO_3$ on the velocity-coefficient.

$\frac{n}{40}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{40}$ C_2H_5I	$\frac{n}{2}$ $C_2H_5NO_3$	$\frac{n}{40}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{40}$ C_2H_5I	$\frac{n}{20}$ $C_2H_5NO_3$
Time (minutes)	$AgNO_3$	k	Time	$AgNO_3$	k
0	15·00	—	0	15·00	—
10·00	11·10	0·00234	10·00	11·25	0·00222
17·75	9·10	0·00243	16·00	9·80	0·00221
33·25	7·15	0·00220	30·00	7·45	0·00225
50·50	5·60	0·00222	50·50	5·70	0·00215
75·50	4·30	0·00220	83·00	4·15	0·00210
132·00	2·80	0·00220	132·50	2·90	0·00210
	Mean	0·00226		Mean	0·00217

The value of k previously obtained for the same initial concentrations of C_2H_5I and $AgNO_3$ was 0·00220, showing that $C_2H_5NO_3$ has no perceptible effect on the velocity of the reaction.

The following table shows the results obtained with the alcoholic nitric acid solution. Although in this case the velocity-coefficient decreases markedly during the reaction, (which renders the taking of a mean value of k somewhat arbitrary) the mean values, when compared with those previously obtained (0·00150 in equivalent $\frac{n}{80}$ concentration, 0·00220 in equivalent $\frac{n}{40}$ concentration) show that nitric acid certainly produces no accelerating, but rather, if anything, a slightly retarding effect. In the reaction between chloracetic acid and silver nitrate, Euler[1]) found that the addition of nitric acid had a marked effect in diminishing the velocity-coefficient.

Table 2.

Effect of HNO_3 on the velocity-coefficient.

$\frac{n}{80}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{80}$ C_2H_5I	$\frac{n}{80}$ HNO_3	$\frac{n}{40}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{40}$ C_2H_5I	$\frac{n}{35}$ HNO_3 (approx.)
Time	$AgNO_3$	k	Time	$AgNO_3$	k
0	7·50	—	0	15·00	—
20·0	6·14	0·00155	10·0	11·05	0·00238
35·0	5·30	0·00158	17·0	9·60	0·00220
51·0	4·55	0·00165	31·0	7·60	0·00209
75·0	4·16	0·00143	50·0	6·05	0·00197
101·0	3·66	0·00138	80·0	4·60	0·00184
143·0	3·07	0·00135	145·0	3·10	0·00190
172·0	2·77	0·00132			
	Mean	0·00147		Mean	0·00206

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2726 (1906).

Although it did not seem likely that the ethyl ether produced would have any effect, an experiment was carried out to determine the velocity-coefficient in a solution initially $\frac{n}{80}$ with respect to both ethyl iodide and silver nitrate, and $\frac{n}{40}$ with respect to ethyl ether. It was found that the addition of the ether did not affect the course of the reaction, the velocity-coefficient being the same as that determined without the initial addition of ether.

It is certain therefore that the main soluble products of the reaction, namely alkyl nitrate, nitric acid, and ether, do not produce any accelerating effect in a measurable degree. The effect actually observed must be due to some substance produced in relatively small amount.

2. Effect of nitrates on the velocity of the reaction.

In the previous paper (loc. cit.) it was shown that the velocity-coefficient is chiefly determined by the initial concentration of the silver nitrate, increasing as the latter increases. On the other hand the foregoing results show that anhydrous HNO_3 produces no accelerating effect. It was important therefore to ascertain the effect, if any, due to other anhydrous nitrates. For this purpose the nitrates of calcium and ammonium were chosen, owing to their solubility in dry alcohol. The solution of the former was prepared in the following way. A weighed quantity of pure calcite was dissolved in nitric acid in a small flask, the solution evaporated to dryness under reduced pressure at as low a temperature as possible, the resultant mass taken up with dry alcohol and the solution again evaporated down in the same manner. This process was repeated until the calcium nitrate was quite dry. The resulting product was then dissolved in the necessary amount of dry alcohol. The solution so obtained was quite neutral in reaction to litmus

The results of the experiments are shown in the following tables.

Table 3.

Effect produced by calcium nitrate.

$\frac{n}{80}\ AgNO_3$	$\frac{n}{80}\ C_2H_5I$	$\frac{n}{80}\ Ca(NO_3)_2$	$\frac{n}{80}\ AgNO_3$	$\frac{n}{80}\ C_2H_5I$	$\frac{n}{80}\ Ca(NO_3)_2$
Time	$AgNO_3$	k	Time	$AgNO_3$	k
0	7·5	—	120·0	3·05	0·00164
10·5	6·63	0·00166	129·5	2·90	0·00161
14·0	6·20	0·00199	168·0	2·42	0·00167
20·0	5·84	0·00189	181·0	2·28	0·00169
54·0	4·50	0·00165	225·0	1·90	0·00174
57·0	4·30	0·00174	227·0	1·88	0·00175
80·5	3·90	0·00153		Mean	0·00171
81·5	3·80	0·00159			

$\frac{n}{40}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{40}$ C_2H_5I	$\frac{n}{20}$ $Ca(NO_3)_2$
Time	$AgNO_3$	k
0	15·00	—
9·5	11·25	0·00234
16·0	9·65	0·00231
26·0	7·80	0·00236
40·5	6·30	0·00227
62·5	4·75	0·00230
81·0	4·10	0·00219
180·0	2·05	0·00234
	Mean	0·00230

Table 4.

Effect produced by NH_4NO_3.

$\frac{n}{80}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{80}$ C_2H_5I	$\frac{n}{80}$ NH_4NO_3
Time	$AgNO_3$	k
0	7·50	—
10·25	6·53	0·00193
20·50	5·80	0·00191
34·50	5·05	0·00189
53·00	4·45	0·00173
83·00	3·55	0·00178
118·00	2·92	0·00177
180·00	2·28	0·00170
230·00	1·75	0·00192
	Mean	0·00183

$\frac{n}{80}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{80}$ C_2H_5I	$\frac{n}{40}$ NH_4NO_3
Time	$AgNO_3$	k
0	7·50	—
9·5	6·45	0·00228
20·0	5·80	0·00194
35·0	4·86	0·00207
50·0	4·35	0·00193
75·5	3·47	0·00205
111·0	2·87	0·00193
162·0	2·23	0·00195
222·0	1·54	0·00232
	Mean	0·00206

$\frac{n}{40}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{40}$ C_2H_5I	$\frac{n}{40}$ NH_4NO_3
Time	$AgNO_3$	k
0	15·00	—
6·25	11·50	0·00325
9·00	10·45	0·00322
10·50	10·00	0·00315
20·50	7·18	0·00281
29·00	7·05	0·00303
32·00	6·30	0·00288
34·00	6·10	0·00287
49·00	4·90	0·00280
54·00	4·45	0·00293
68·00	3·75	0·00294
95·00	2·72	0·00317
98·50	2·67	0·00312
	Mean	0·00301

$\frac{n}{40}$ $AgNO_3$	$\frac{n}{40}$ C_2H_5I	$\frac{n}{20}$ NH_4NO_3
Time	$AgNO_3$	k
0	15·00	—
6·50	11·04	0·00368
10·25	9·90	0·00335
20·00	7·60	0·00329
25·00	6·68	0·00332
30·00	6·00	0·00333
46·00	4·65	0·00323
60·00	3·80	0·00326
119·00	2·05	0·00358
	Mean	0·00338

For the purposes of comparison, the mean values of k obtained in these and previous experiments with $AgNO_3$ and C_2H_5I are summarized in the following table.

Table 5.

Mean values of k.

C_2H_5I	$AgNO_3$	NH_4NO_3	$Ca(NO_3)_2$	k
$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{80}$	—	—	0·00140
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	—	—	0·00150
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	—	$\frac{n}{80}$	0·00167
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	—	0·00183
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{40}$	—	0·00206
$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{40}$	—	—	0·00220
$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{40}$	—	$\frac{n}{20}$	0·00230
$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{20}$	—	0·00338
$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{40}$	—	0·00301
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{40}$	—	—	0·00231
$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{20}$	—	—	0·00340

It will be seen from these results that both calcium and ammonium nitrate increase the velocity-coefficient, but that the effect is much more marked in the case of the latter substance. If we analyse the results obtained with and without the addition of ammonium nitrate, it will be evident that they exhibit definite regularities. This is shown in table 6, where the ratios of the velocity-coefficients are tabulated.

Table 6.

$$\frac{n}{80}\,AgNO_3 \quad : \left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{80}\,AgNO_3 \\ \frac{n}{80}\,NH_4NO_3 \end{array} \right\} = 150:183 = 1:1{\cdot}22$$

$$\frac{n}{80}\,AgNO_3 \quad : \left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{80}\,AgNO_3 \\ \frac{n}{40}\,NH_4NO_3 \end{array} \right\} = 150:206 = 1:1{\cdot}37$$

$$\frac{n}{40} AgNO_3 : \left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{40} AgNO_3 \\ \frac{n}{40} NH_4NO_3 \end{array} \right\} = 220 : 301 = 1 : 1{\cdot}37$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{80} AgNO_3 \\ \frac{n}{80} NH_4NO_3 \end{array} \right\} : \left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{80} AgNO_3 \\ \frac{n}{40} NH_4NO_3 \end{array} \right\} = 183 : 206 = 1 : 1{\cdot}13$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{40} AgNO_3 \\ \frac{n}{40} NH_4NO_3 \end{array} \right\} : \left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{40} AgNO_3 \\ \frac{n}{20} NH_4NO_3 \end{array} \right\} = 303 : 338 = 1 : 1{\cdot}12$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{80} AgNO_3 \\ \frac{n}{80} NH_4NO_3 \end{array} \right\} : \left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{40} AgNO_3 \\ \frac{n}{40} NH_4NO_3 \end{array} \right\} = 183 : 301 = 1 : 1{\cdot}64$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{80} AgNO_3 \\ \frac{n}{40} NH_4NO_3 \end{array} \right\} : \left\{ \begin{array}{l} \frac{n}{40} AgNO_3 \\ \frac{n}{20} NH_4NO_3 \end{array} \right\} = 206 : 338 = 1 : 1{\cdot}64$$

$$\frac{n}{80} AgNO_3 : \frac{n}{40} AgNO_3 = 150 : 220 = 1 : 1{\cdot}47$$

Observing that $\frac{1{\cdot}37}{1{\cdot}22} = 1{\cdot}12$ and $1{\cdot}47 \times 1{\cdot}12 = 1{\cdot}64$, it is clear that the accelerating effect of the ammonium nitrate in the above experiments can be exactly represented by multiplying the velocity-coefficient observed in the absence of ammonium nitrate by a term of the form ac^{α}, where c = molar concentration of ammonium nitrate, and a, α are constants. It may be readily shown that $a = 0{\cdot}2495$, $\alpha = 0{\cdot}163$, i. e. if k = the velocity-coefficient for any given initial (equivalent) concentrations of ethyl iodide and silver nitrate, then in the presence of ammonium nitrate of concentration c, the velocity-coefficient becomes $0{\cdot}2495\, c^{0{\cdot}163} k$. It is difficult to interpret such a result, as it does, not and can not, correspond to the general formulation of the action of a catalytic agent (inasmuch as the velocity-coefficient does not become zero when $c = 0$).

It would seem likely that the accelerating effect of NH_4NO_3 is due to the introduction of NO_3'-ions. If so, this would agree, qualitatively at all events, with the hypothesis that it is the undissociated $AgNO_3$ molecules which chiefly react with the alkyl iodide, and which are increased (relatively to total silver nitrate) by an increase in the NO_3'-concentration.

The experiments described in the foregoing lead to a very interesting result. They show that in dry alcohol the molecular condition of HNO_3 must be very different from that of metallic nitrates such as NH_4NO_3. If we ascribe the accelerating effect observed in the above experiments to the NO'_3-ion, it would follow that HNO_3 is very slightly ionised compared to NH_4NO_3. The following table contains the results of some measurements of molecular conductivities in "dry" alcohol at 25·4°.

Table 7.

Molar Concentration of Nitrates	Molecular conductivities × 10		
	$AgNO_3$	NH_4NO_3	HNO_3
$\frac{n}{10}$	103·0	165·2	44·8
$\frac{n}{20}$	133·8	198·1	54·9
$\frac{n}{40}$	166·4	235·1	69·8
$\frac{n}{80}$	203·2	275·5	92·1

These experiments can only be regarded as of a roughly approximate character, since the alcohol was only dried by lime, and no very special precautions were taken to prevent the entry of moisture. In spite of this, the results are sufficient to render it certain that the molecular conductivities of HNO_3 in the range of concentrations covered by the kinetic measurements are much lower than those of $AgNO_3$ and NH_4NO_3. No certain conclusions however concerning the degrees of ionisation can be drawn without a knowledge of the limiting values of the molecular conductivities. According to Völlmer[1]) the limiting value of μ for $LiCl$ in ethyl alcohol at 18° is 32·1, whilst according to Wildermann[2]) that for HCl in the same solvent at the same temperature is 52. It is probable therefore that the ionic conductivity of the $H^{\cdot}$-ion in ethyl alcohol is higher than that of a metallic kation, although the disparity is probably not so great as in aqueous solution. We may therefore conclude with a considerable amount of probability that the degree of ionisation of HNO_3 in ethyl alcohol within the range of concentrations given above is very much smaller than that of $AgNO_3$ or NH_4NO_3. This result tends to show that the accelerating effect produced by the addition of nitrates is caused by the NO_3'-ion, since the

[1]) Wied. Ann. **52**, 354 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 242 (1894).

non-ionised or slightly ionised ethyl nitrate and nitric acid have no accelerating effect. The relatively small acceleration caused by $Ca(NO_3)_2$ is probably due to the fact that this substance in the concentrations measured exists mainly as complex ions and corresponding complex (polymeric) molecules. It is known (Soret, Hartley) that the NO_3'-ion exercises a selective absorption of light in the ultraviolet. It would therefore be very interesting, in the light of the above results, to compare the ultraviolet absorption-spectra of alcoholic solutions of $EtNO_3$, HNO_3, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$, $AgNO_3$ and other nitrates, and to make a careful redetermination of the specific and molecular conductivities. If the above conclusions are correct it is possible that HNO_3 would show very little selective absorption in the ultraviolet in comparison with more highly ionised nitrates, such as NH_4NO_3, $AgNO_3$ etc. It must be remarked however that this result will only be obtained provided the undissociated HNO_3 does not exhibit the same selective absorption in the ultraviolet as the NO_3'-ion. There are many cases known (e. g. $CuSO_4$) where the absorption of light in aqueous solutions appears to be largely independent of the degree of ionisation as measured by electrical methods. It may be that in these cases the electrically inactive (neutral) molecules are really only ionic doublets in the sense indicated by Noyes and are not true unionised molecules. Should the alcoholic nitric acid solution show very little of the selective absorption in the ultraviolet characteristic of the NO_3'-ion, we may conclude that it contains mostly true undissociated HNO_3 molecules. In that case it is possible that the degree of ionisation of HNO_3 in alcoholic solution would obey Ostwald's dilution law. In conjunction with one of us (K. A. B), Mr. E. C. C. Baly has kindly consented to investigate the conductivities and absorption-spectra of the alcoholic solutions of the nitrates. These results will be communicated in another paper.

3. Experiments on the amount and rate of formation of HNO_3.

As described previously (see former paper), a considerable amount of nitric acid is formed during the interaction between an alkyl iodide and silver nitrate in alcoholic solution, the remainder of the NO_3 appearing chiefly as alkyl nitrate. Experiments were now carried out to ascertain what percentage of the $AgNO_3$ used up appeared as nitric acid. For this purpose the reaction between ethyl iodide and silver nitrate in ethyl alcohol was carried out under the same conditions as in the previous experiments. The reaction was stopped at any point

by running in an excess of ammonium thiocyanate solution, and the amount of HNO_3 present determined by sodium carbonate solution, using methyl orange as indicator. The presence of this indicator would have interfered with the titration of the silver by Volhard's method, but this was a matter of no consequence, as the concentration of silver nitrate after any time interval could easily be calculated by means of a velocity curve drawn from the results of previous experiments.

The amount of HNO_3 produced at any moment, expressed as a percentage of the $AgNO_3$ used up, is shown in the following table.

Table 8.

Rate of formation of nitric acid.

$\frac{n}{40} AgNO_3, \frac{n}{40} C_2H_5I.$

Time	cc Na_2CO_3 reqd to neutralise the acid	Calculated amount of $AgNO_3$ used up	HNO_3 formed as a percentage of $AgNO_3$ used up
0	—	—	—
10·0	2·60	3·75	69·3
20·0	4·20	5·95	70·6
30·0	5·25	7·50	70·0
47·0	6·45	9·05	71·3
76·0	7·50	10·70	70·1
105·5	8·20	11·90	68·9
129·5	8·75	12·60	69·4
203·0	9·30	13·05	71·3
		Mean	70·10

It will be seen that the nitric acid formed is always a constant percentage of the silver nitrate which has reacted. The results given in the next table (table 9) show that the presence of ammonium or calcium nitrate does not affect the relative proportion of nitric acid formed, and that it is also independent of the initial concentration of the reactants.

Table 9.

Total amount of HNO_3 formed on completion of the reaction $AgNO + C_2H_5I$, alone, and in the presence of NH_4NO_3 and $Ca(NO_3)_2$.

C_2H_5I	$AgNO_3$	NH_4NO_3	$Ca(NO_3)_2$	Total HNO_3 formed as percent. of initial amount of $AgNO_3$
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	—	—	70·55
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	—	69·00

C_2H_5I	$AgNO_3$	NH_4NO_3	$Ca(NO_3)_2$	Total HNO_3 formed as percent. of initial amount of $AgNO_3$
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{40}$	—	70·00
$\frac{n}{80}$	$\frac{n}{80}$	—	$\frac{n}{80}$	69·30
$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{40}$	—	—	70·10
$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{40}$	$\frac{n}{40}$	—	70·20
$\frac{n}{20}$	$\frac{n}{20}$	—	—	70·00

These results show that the alkyl nitrate and nitric acid are produced in two simultaneous concurrent reactions of simple type (Wegscheider's criterion). If the alkyl nitrate and nitric acid were produced in the same reaction they would be present in a simple stoechiometrical ratio, and if they were produced in successive reactions, their ratio would not be independent of the time.

To a first approximation [1]), the two concurrent reactions may be formulated as follows:

(I) $C_2H_5I + AgNO_3 + C_2H_5OH \rightarrow AgI + HNO_3 + (C_2H_5)_2O$,

(II) $C_2H_5I + AgNO_3 \rightarrow AgI + C_2H_5NO_3$.

If a and b denote the original concentrations of C_2H_5I and $AgNO_3$, and x_1 and x_2 the concentrations of HNO_3 and $C_2H_5NO_3$ present at time t, the corresponding velocity equations would be:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 \{a-(x_1+x_2)\} \{b-(x_1+x_2)\},$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 \{a-(x_1+x_2)\} \{b-(x_1+x_2)\}.$$

Dividing: $\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}$, or $\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$.

Hence: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{70}{30} = 2{\cdot}33$.

According to this reaction (I) is the chief reaction, reaction (II) a "side" reaction.

The experimental results of table 9 show further that the accelerating effect produced by the addition of nitrates affects the velocities of both reactions in the same ratio. If c be the concentration of an accelerating

[1]) i. e. without entering into questions of inner mechanism of the reaction.

catalyst, the ordinary formulation of the catalyzed reactions consists in writing $[k_1 + k\Phi(c)]$ and $[k_2 + k\Phi(c)]$ instead of k_1 and k_2, where $\Phi(0) = 0$. But in general $\frac{k_1 + k\Phi(c)}{k_2 + k\Phi(c)}$ is not equal to $\frac{k_1}{k_2}$, and therefore the presence of the catalyst in general affects the ratio $\frac{x_1}{x_2}$, which is not true in the present case. We are therefore led to conclude that the accelcrating effect of the NO_3'-ion is not due to an ordinary catalytic influence on the velocity-coefficient, but rather to a change in the active mass of one of the reactants, presumably the silver-nitrate. It would clearly be consistent with the results given in tables 8 and 9 to assume that it is the undissociated silver nitrate which reacts in both (I) and (II). In that case it would only be necessary to write instead of $b - x_1 - x_2$ (= c = total concentration of silver nitrate), $\Phi(c)$ (= conc^n of undissociated silvernitrate) or $\Phi(c, z)$, where z = concentration of added nitrate [observing that $\Phi(c, z)$ increases as z increases]. The velocity equations would then be:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 \{a - (x_1 + x_2)\} \Phi(c, z)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 \{a - (x_1 + x_2)\} \Phi(c, z)$$

which would still give $\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$ independent of the value of z.

4. Velocity of the reaction in mixtures of alcohol and water.

It has been shown in the foregoing that the solvent (ethyl alcohol) takes part in one of the concurrent reactions. In aqueous solution the reaction corresponding to (I) (p. 158) may be formulated in the first place as:

$$AI + AgNO_3 + H.OH \rightarrow A.OH + AgI + HNO_3.$$

In this case an alcohol and not an ether is formed. In a mixture of alcohol and water, three concurrent reactions will occur, e. g. in the case of ethyl iodide:

(I) $EtI + AgNO_3 + EtOH \rightarrow (Et)_2O + AgI + HNO_3$,

(Ia) $EtI + AgNO_3 + HOH \rightarrow EtOH + AgI + HNO_3$,

(II) $EtI + AgNO_3 \rightarrow AgI + EtNO_3$.

It has been shown that in anhydrous ethyl alcohol (I) is the dominant reaction. It can be similarly demonstrated that in pure water

(see the following) (Ia) is the dominant reaction, and that the velocity coefficient of the total reaction is much smaller than that in pure ethyl alcohol. From this point of view we should expect that addition of water would lower the velocity-coefficient. It must not be forgotten however that, apart from the direct role which the solvent plays in this reaction, addition of water changes the nature of the medium in which the reaction occurs. This is known to produce a great effect on the velocity in many cases where the part played by the solvent does not enter into the stoechiometric formulation of the reaction (i. e. of the end products). From observations therefore on the velocity of the reaction between an alkyl iodide and silver nitrate in alcohol on the one hand and in water on the other, we cannot predict the form of the curve which expresses the velocity-coefficient as a function of the composition of the solvent. In this connexion it may by mentioned that Euler[1]) has measured the velocity of the reaction.

$$CH_2Cl.COOH + AgNO_3 + H_2O \rightarrow CH_2OH.COOH + AgCl + HNO_3$$

in pure water and in 45 % alcohol without finding any perceptible difference in the velocity-coefficients. As in this case the reaction

$$CH_2Cl.COOH + AgNO_3 + EtOH \rightarrow CH_2OEt.COOH + AgCl + HNO_3$$

does not appear to occur, a very considerable change merely in the nature of the solvent medium produces no effect on the velocity of the reaction. If this reaction can be regarded as in any degree analogous to the one studied in the present paper then perhaps we may be entitled to regard the gradual change from the dominant reaction (I) to the dominant reaction (Ia) as the most important factor in determining the velocity of the reaction in any given mixture of alcohol and water.

In the following experiments the two reactions, methyl iodide + silver nitrate, and ethyl iodide + silver nitrate were measured at 24·5°, the initial concentration of both alkyl iodide and silver nitrate being $\frac{n}{40}$ in every case. Owing to the smaller solubility of ethyl iodide in water, the reaction between this substance and silver nitrate could not be measured throughout the complete range of composite solvents. In carrying out the measurements, 50 cc of $\frac{n}{20}$ $AgNO_3$ and 50 cc of $\frac{n}{20}$ alkyl iodide, having been previously warmed, were rapidly and thoroughly mixed in the thermostat, and then volumes of 10 cc of the mixture quickly pipetted into a number of small flasks. The reaction was

[1]) Loc. cit.

stopped as before by running in an excess of $\frac{n}{100}$ NH_4CNS, and the amount of silver nitrate determined by titrating back with $\frac{n}{100}$ $AgNO_3$ in slight excess, and then titrating with the thiocyanate solution to a fixed tint. In the following tables c denotes amount of $AgNO_3$ expressed in cc $\frac{n}{100}$ NH_4CNS, t time in minutes measured from a time-zero 15 minutes after mixing, k the velocity-coefficient calculated from the simple bimolecular equation. In order to compare these values of k with those previously given in this paper and our former paper it is necessary to multiply the present values by $^5/_3$.

The composition of the solvent is expressed in each case in such a way that the numbers given represent the volume-ratios in which the alcohol and water were mixed, i. e. 90 cc $EtOH$, 10 cc H_2O means that the solvent was obtained by mixing 9 volumes of anhydrous alcohol with 1 volume of water. Needless to remark, 90 cc ethyl alcohol and 10 cc water would not give 100 cc of the mixed solvent.

Table 10.

$CH_3I + AgNO_3$. $EtOH$ 100 cc, H_2O 0 cc.

t	0	15	37	63	111	177	231	
c	19·9	16·87	13·81	11·47	8·68	6·45	5·18	Mean
$k \times 10^5$	—	60	59	58	58	59	61	59

Table 11.

$CH_3I + AgNO_3$. $EtOH$ 95 cc, H_2O 5 cc.

t	0	15	37	56	71	91	121	
c	19·69	16·45	13·36	11·48	10·31	9·05	7·64	Mean
$k \times 10^5$	—	67	65	65	65	66	66	66

Table 12.

$CH_3I + AgNO_3$. $EtOH$ 90 cc, H_2O 10 cc.

t	0	15	37	63	111	177	231	
c	20·33	17·44	14·2	11·95	9·17	6·99	5·62	Mean
$k \times 10^5$	—	54	57	55	54	53	55	55

Table 13.

$CH_3I + AgNO_3$. $EtOH$ 80 cc, H_2O 20 cc.

t	0	15	37	63	111	177	231	
c	21·26	18·55	15·63	13·32	10·44	8·02	6·77	Mean
$k \times 10^5$	—	44	45	44	44	44	44	44

Table 14.

$CH_3I + AgNO_3$. *EtOH* 70 cc, H_2O 30 cc.

t	0	15	37	63	111	177	245	
c	22·41	19·88	17·29	14·96	12·01	9·16	8·03	Mean
$k \times 10^5$	—	38	35	36	35	36	37	36

Table 15.

$CH_3I + AgNO_3$. *EtOH* 60 cc, H_2O 40 cc.

t	0	15	37	63	111	177	231	
c	22·58	20·43	17·98	15·83	12·97	10·44	9·05	Mean
$k \times 10^5$	—	31	31	30	30	29	29	30

Table 16.

$CH_3I + AgNO_3$. *EtOH* 40 cc, H_2O 60 cc.

t	0	15	37	63	111	177	244	
c	23·13	21·39	19·23	17·09	14·75	12·79	11·84	Mean
$k \times 10^5$	—	22	24	24	22	19 (?)	23	23

Table 17.

$CH_3I + AgNO_3$. *EtOH* 20 cc, H_2O 80 cc.

t	0	15	37	63	111	179	231	
c	23·52	22·11	20·58	19·26	16·77	13·20	12·24	Mean
$k \times 10^5$	—	18	16	15	15	18	16	16

Table 18.

$CH_3I + AgNO_3$. *EtOH* 10 cc, H_2O 90 cc.

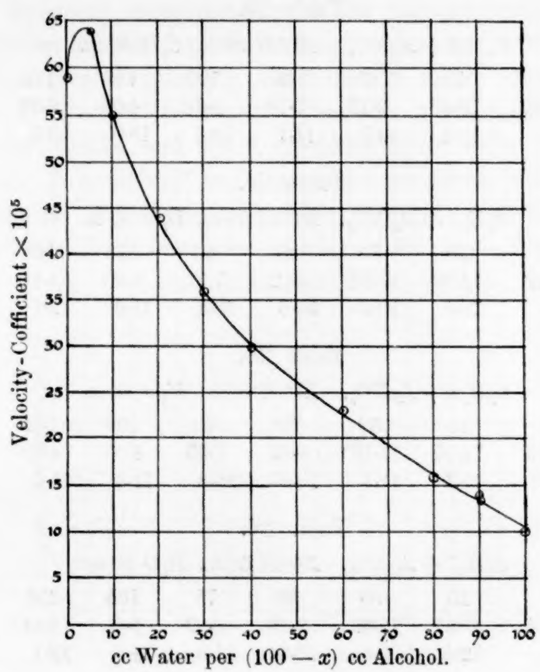
t	0	15	37	63	148	178	223	
c	23·55	22·31	20·72	19·67	16·51	15·92	15·27	Mean
$k \times 10^5$	—	15	16	13	12	12	13	14

Table 19.

$CH_3I + AgNO_3$. H_2O 100%.

t	0	15	51	81	111	141	172	
c	23·71	22·80	21·07	20·45	18·98	18·41	17·13	Mean
$k \times 10^5$	—	10·9	10·3	8·4	9·4	8·6	9·4	9·5

In Fig. 1 the mean values of $k \times 10^5$ are plotted against composition of solvent $\left(\text{i. e. if } x = \text{value of any abscissa, the solvent was made up in the genetic volume-ratio } \frac{\text{Vol. of } EtOH}{\text{Vol. of } H_2O} = \frac{100-x}{x}\right)$. It will be seen, that the curve shows a maximum at a composition very near that corresponding to anhydrous alcohol, and that the velocity-coefficient in water is only about one sixth of that in pure alcohol.



$\frac{n}{40} AgNO_3 + \frac{n}{40} CH_3I$ in Mixtures of Alcohol and Water.

Fig. 1.

The results for ethyl iodide are given in the following tables.

Table 20.

$C_2H_5I + AgNO_3$. 100% *EtOH*.

t	0	15	37	64	119	149	177	
c	16·63	12·70	9·39	5·95	4·55	3·82	3·52	Mean
$k \times 10^4$	—	12·4	12·5	16·8 (?)	13·4	13·6	12·6	13·5

Table 21.

$C_2H_5I + AgNO_3$. *EtOH* 95 cc, H_2O 5 cc.

t	0	15	37	64	83	103	
c	15·79	11·59	8·35	6·37	5·36	4·73	Mean
$k \times 10^4$	—	15·3	15·3	14·6	14·8	14·4	14·9

Table 22.

$C_2H_5I + AgNO_3$. *EtOH* 90 cc, H_2O 10 cc.

t	0	15	43	65	85	102	130	
c	16·32	12·41	8·27	6·61	5·42	4·74	3·97	Mean
$k \times 10^4$	—	12·8	13·8	13·8	14·5	14·6	14·6	14·0

Table 23.

$C_2H_5I + AgNO_3$. $EtOH$ 80 cc, C_2H 20 cc.

t	0	15	43	65	120	145	175	
c	17·35	13·48	9·12	7·70	4·69	4·06	3·39	Mean
$k \times 10^4$	—	11·0	12·0	11·1	12·6	13·0	13·5	12·2

Table 24.

$C_2H_5I + AgNO_3$. $EtOH$ 70 cc, H_2O 30 cc.

t	0	15	30	50	80	115	140	
c	18·12	14·08	11·50	9·22	7·21	5·20	4·44	Mean
$k \times 10^4$	—	10·5	10·7	10·6	10·4	11·9	12·1	11·0

Table 25.

$C_2H_5I + AgNO_3$. $EtOH$ 60 cc, H_2O 40 cc.

t	0	15	30	50	75	100	135	
c	18·19	14·06	11·19	9·64	7·35	6·06	4·79	Mean
$k \times 10^4$	—	10·7	11·4	10·5	10·8	11·0	11·4	10·9

Table 26.

$C_2H_5I + AgNO_3$. $EtOH$ 50 cc, H_2O 50 cc.

t	0	15	30	50	75	105	135	
c	17·64	13·27	11·69	9·13	6·99	5·81	4·44	Mean
$k \times 10^4$	—	12·4	9·6	10·6	11·5	11·0	12·7	11·3

Table 27.

$C_2H_5I + AgNO_3$. $EtOH$ 40 cc, H_2O 60 cc.

t	0	15	30	50	75	110	140
c	17·63	13·11	10·88	9·20	8·02	7·44	6·44
$k \times 10^4$	—	13·0	11·7	10·4	9·1	7·1	7·0

Table 28.

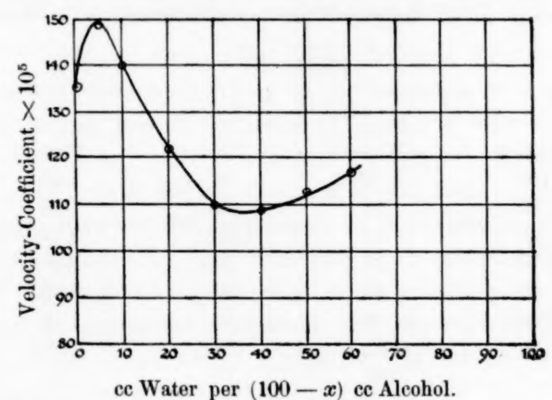
$C_2H_5I + AgNO_3$. $EtOH$ 30 cc, H_2O 70 cc.

t	0	15	25	35	45	56	240
c	17·36	13·26	11·59	10·52	10·43	10·17	8·10
$k \times 10^4$	—	11·9	11·5	10·7	8·5	7·3	2·7

The results for C_2H_5I are plotted in Fig. 2.

It will be seen that the same maximum occurs in this curve and at about the same place. After this maximum, the values of k do not however on increasing addition of water continue to fall steadily, but reach a minimum. Soon after this minimum has been reached the reaction exhibits disturbances and ceases to follow the bimolecular equation (cf. tables 27 and 28). As has been previously stated, it is not possible to follow the reaction in mixtures richer in water owing to want of solubility of ethyl iodide.

The foregoing measurements of the velocity-coefficient appear to justify the conclusion that the interaction between silver nitrate, alkyl iodide, and alcohol (yielding silver iodide nitric acid and an ether) takes place much more rapidly than the interaction between silver nitrate, alkyl iodide, and water, (yielding silver iodide, nitric acid and an alcohol). It is difficult to interpret the maximum point which occurs on the curves. It may mean that the addition of water (change of the medium) tends to increase the velocity of the interaction between alkyl



cc Water per (100 — x) cc Alcohol.

$\frac{n}{40} AgNO_3 + \frac{n}{40} C_2H_5I$ in Mixtures of Alcohol and Water.

Fig. 2.

iodide, silver nitrate, and alcohol, but that this acceleration is soon counteracted by the change in the nature of the reaction. If this were the sole reason, one would however not expect to find the maximum so close to the alcohol end of the curve. It is possible that the fall in reaction velocity may be connected with an increasing ionisation of the silver nitrate. This would occur if it was the undissociated silver nitrate which entered into the reactions.

Deductions from reaction-velocity measurements concerning what occurs in mixed solvents are however rendered very difficult by our ignorance of what effects the change of solvent exercises on the potential reactivities of molecules.

5. Formation of acid in the mixed solvents.

In order to see how the quantity of acid formed in the reaction. $\frac{n}{40} AgNO_3 + \frac{n}{40} CH_3I\ (C_2H_5I)$ varied with the composition of the

solvent, 10 cc of the reaction mixture, after having being kept a considerable time in the thermostat, were titrated with $\frac{n}{10}$ KOH (for accurate measurements a more dilute alkali should have been employed).

In the following table, the first two columns give the composition of the solvent in the manner described previously, the third column the no. of hours the reaction-mixture was kept in the thermostat, the fourth the no. of cc $\frac{n}{10}$ KOH required for neutralisation.

Table 29.

$\frac{n}{40}\, CH_3I + \frac{n}{40}\, AgNO_3$.

Alcohol	Water	Time	Titre
100	0	24	1·93
90	10	24	2·06
80	20	24	2·15
70	30	24	2·20
60	40	50	2·30
40	60	23	2·15
20	80	23½	1·90
0	100	19	1·79

$\frac{n}{40}\, C_2H_5I + \frac{n}{40}\, AgNO_3$.

Alcohol	Water	Time	Titre
100	0	23¼	1·83
95	5	24	1·90
90	10	19	1·95
80	20	24	2·06
70	30	23½	2·13
60	40	24	2·12
50	50	19½	2·15
40	60	24	2·08
30	70	24½	1·80

In both cases it appears that in the reaction occurring in the mixture of alcohol and water, there is more acid formed than in either pure solvent. Wegscheider and Frankl[1]) have noticed something similar to this in the case of analogous reactions.

6. Mechanism of the reaction.

In discussing this and similar reactions, Euler[2]) has expressed the view that complex ions of the type $Ag^{\cdot}.\ IA$ (where A = alkyl group)

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. **116,** Abt. IIb (1907).

[2]) Loc. cit.

play the chief role. Wegscheider[1]) has however pointed out that at any rate so far as concerns the present type of reaction (alkyl haloid + silver salt), the results communicated in our previous paper would rather tend to show that it is the undissociated silver nitrate which enters into reaction. In order to explain the abnormal production of free acid and ether (or alcohol) Wegscheider formulates the hypothesis that the silver salt and alkyl haloid, owing chiefly to the affinity between the silver and halogen atoms, enter into a state (or series of states) of spatial approximation, which may be symbolised as follows:

$$AI \ldots AgS \quad (A = \text{alkyl}, S = \text{acid anion}).$$

In this way, without resulting in the formation of an actual addition product, a setting free of affinities of A and S may occur, whereby A and S may react with a molecule of alcohol (or water), or may combine directly with one another. It would seem somewhat difficult to distinguish between this hypothesis of Wegscheider's and what is ordinarily understood by the formation of a transient intermediate compound. Most of the experimental evidence which has been obtained is, however, in qualitative agreement with the view that it is the undissociated silver nitrate which enters into the reaction[2]). Considering the complication due to the accelerating effect of the products (cf. p. 148), it does not seem possible with the present data to attempt any final analysis of the inner mechanism of the reaction (from a reaction-kinetic point of view), so that a further discussion of Wegscheider's hypothesis would be unprofitable here.

There is another point of view which seems worthy of mention. In our previous paper we have pointed out that the order of reactivities of the alkyl iodides as determined by silver nitrate (or oxygen) in alcoholic solution differs essentially from the order of reactivities towards a number of other reagents (ethyl sodio acetoacetate, triethylamine, sodium ethoxide). Recently Slator[3]) has added sodium thiosulphate to the latter list. Now it has been shown in the present paper that the dominant reaction in the case of silver nitrate is the one in which the solvent (alcohol or water) plays a direct part. It seems possible therefore that it is this interaction of the solvent which chiefly determines the

---

[1]) Wegscheider and Frankl, loc. cit.

[2]) Compare also, for example the almost explosive violence with which methyl iodide reacts, when brought into contact with a saturated aqueous solution of silver nitrate at ordinary temperatures.

[3]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1286 (1904); **87**, 482 (1905). Also Slator and Twiss, ibid. **95**, 93 (1909).

marked difference in the order of reactivities in the present case. Slator has suggested the view that the organic halogen compounds may exist in two different forms, and thus give rise to the two orders of reactivities. So far as the reaction with silver nitrate is concerned, it does not seem necessary to make such an hypothesis, on account of the prominent role which the molecules of the solvent play in the reaction.

In conclusion, we must confess that the experiments communicated in this paper have not succeeded in elucidating the peculiar kinetics of the reaction between silver nitrate and an alkyl iodide. The only tentative suggestion we have to offer is that it the undissociated silver nitrate which reacts, and that the decrease in the bimolecular velocity-coefficient which might be expected therefrom is compensated by the accelerating action of one of the products of the reaction. We have shown that such an accelerating action must occur, but we have not been able to ascertain to what product of the reaction it is due.

We desire to express our best thanks to the Research Fund Committee of the Chemical Society of London for a grant which has helped to defray the cost of the investigation.

Liverpool and London, March 30 1909.

Sur la propagation des ondes de choc au sein des fluides.

Par

Pierre Duhem.

Bernhardt Riemann a, le premier, attiré l'attention des physiciens sur les ondes qui peuvent propager, au sein d'un fluide, une discontinuité de la vitesse. La partie thermodynamique de sa théorie était erronée; ce fut le titre de gloire d'Hugoniot de la redresser. Les recherches de M. Schuster, de M. Vieille, de M. É. Jouguet, de M. Crussard ont mis hors de doute le rôle capital que ces ondes de choc jouent dans la propagation des explosions.

Nous nous proposons de donner ici quelques théorèmes relatifs à ces ondes remarquables. Plusieurs de ces théorèmes avaient été indiqués par nous, d'une manière sommaire et incomplète, en une publication antérieure[1]). Certains d'entre eux avaient été trouvés auparavant, sous une forme un peu différente et par une méthode distincte, au cours des recherches de M. É. Jouguet[2]).

I. Lois générales de la propagation des ondes de choc au sein d'un fluide dépourvu de conductibilité et de viscosité.

Les fluides que nous allons étudier seront supposés dépourvus de toute conductibilité calorifique; en outre, au début de ce travail, nous

[1]) Sur les quasi-ondes de choc au sein des fluides mauvais conducteurs de la chaleur (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. **142**, p. 612 [Séance du 12 mars 1906]). — Sur les quasi-ondes de choc au sein d'un fluide bon conducteur de la chaleur (Ibid., t. **142**, p. 750 [Séance du 26 mars 1906]). — Sur la propagation des quasi-ondes de choc (Ibid., t. **144**, p. 179 [Séance du 28 Janvier 1907]).

[2]) É. Jouguet, Remarques sur la propagation des percussions dans les gaz (Comptes rendus, t. **138**, p. 168 [Séance du 27 Juin 1904]). — Remarques sur la loi adiabatique d'Hugoniot (Ibid., t. **139**, p. 786 [Séance du 14 Novembre 1904)]. — Sur la propagation des réactions chimiques dans les gaz, Chap. III (Journal de mathématiques pures et appliquées, 6e. série, t. **11**, p. 5, 1906).

les supposerons dénués de toute viscosité; plus loin, nous dirons comment la viscosité doit intervenir en cette théorie.

Les lois que nous voulons établir en ce § dérivent d'un petit nombre de formules fondamentales que nous allons rappeler tout d'abord.

L'onde de choc que nous considérons occupe, à l'instant t, une certaine position S. Elle partage l'espace en deux régions que nous désignerons par les indices 0 et 1.

Soient M un point pris sur la surface S, M_0, M_1, deux points infiniment voisins du point M et respectivement situés au sein des portions 0 et 1 du fluide. Si nous désignons, en général, par

$$\varrho,\ T,\ p,\ u,\ v,\ w,$$

la densité, la température absolue, la pression et les composantes de la vitesse en un point du fluide, ces quantités, au point M_0 et à l'instant t, ont pour valeurs:

$$\varrho_0,\ T_0,\ p_0,\ u_0,\ v_0,\ w_0,$$

tandis qu'au point M_1 et au même instant, elles ont pour valeurs:

$$\varrho_1,\ T_1,\ p_1,\ u_1,\ v_1,\ w_1.$$

A l'instant $t' = t + dt$, l'onde de choc occupe la position S' infiniment voisine de la position S.

Par le point M, menons à la surface S une demi-normale dans le sens qui va de la région 1 à la région 0; soient α, β, γ les cosinus directeurs de la demi-normale ainsi orientée.

La normale au point M à la surface S rencontre en M' la surface S'; comptons positivement le segment MM' lorsque l'orientation de M vers M' est celle de la demi-normale que nous venons de définir, et posons:

$$\frac{MM'}{t'-t} = \mathfrak{N}.$$

$\mathfrak{N}$ sera la vitesse absolue de propagation de l'onde de choc.

$$\mathfrak{V}_0 = \mathfrak{N} - \alpha u_0 - \beta v_0 - \gamma w_0$$

est, pour la même onde, la vitesse de propagation rapportée au fluide qui se trouve au point M_0 à l'instant t.

$$\mathfrak{V}_1 = \mathfrak{N} - \alpha u_1 - \beta v_1 - \gamma w_1$$

est, de même, la vitesse de propagation rapportée au fluide qui se trouve au point M_1 à l'instant t.

Riemann a montré que ces deux vitesses vérifiaient la relation

$$\varrho_0 \mathfrak{V}_0 = \varrho_1 \mathfrak{V}_1, \tag{1}$$

en sorte que les deux quantités $\mathfrak{V}_0$, $\mathfrak{V}_1$, sont de même signe.

Si l'on a les deux inégalités

$$\mathfrak{V}_0 > 0,\ \mathfrak{V}_1 > 0, \tag{2}$$

on dit que la discontinuité se propage du fluide 1 vers le fluide 0; la région 1 est alors la région en amont de l'onde et la région 0 la région en aval. Les dénominations sont renversées si l'on a les deux inégalités

$$\mathfrak{V}_0 < 0,\ \mathfrak{V}_1 < 0. \tag{2bis}$$

Riemann a donné également la relation

$$\frac{\varrho_0}{\varrho_1}\mathfrak{V}_0^2 = \frac{\varrho_1}{\varrho_0}\mathfrak{V}_1^2 = \frac{p_1 - p_0}{\varrho_1 - \varrho_0}. \tag{3}$$

Les valeurs de $\mathfrak{V}_0$, $\mathfrak{V}_1$ ne peuvent être réelles et, partant, une discontinuité ne peut se propager par onde que si l'on a

$$\frac{p_1 - p_0}{\varrho_1 - \varrho_0} > 0. \tag{4}$$

D'où ce premier théorème:

Lorsqu'une onde de choc se propage au sein d'un fluide, le côté de l'onde où le fluide est le plus condensé est aussi le côté où la pression a la plus grande valeur.

Une masse élémentaire dm d'un fluide dont ϱ est la densité et T la température absolue a un potentiel interne, une énergie interne, une entropie que nous désignerons par

$$\zeta(\varrho, T)\,dm, \qquad \eta(\varrho, T)\,dm, \qquad \sigma(\varrho, T)\,dm.$$

Entre ces quantités, on a les relations

$$\zeta(\varrho, T) = \eta(\varrho, T) - T\sigma(\varrho, T), \tag{5}$$

$$\frac{\partial\zeta(\varrho, T)}{\partial T} = -\sigma(\varrho, T). \tag{6}$$

On sait, en outre que ces fonctions vérifient les inégalités

$$2\frac{\partial\zeta(\varrho, T)}{\partial\varrho} + \varrho\frac{\partial^2\zeta(\varrho, T)}{\partial\varrho^2} > 0, \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2\zeta(\varrho, T)}{\partial T^2} < 0. \tag{8}$$

Enfin, en tout point du fluide, la pression est donnée par la formule

$$\varrho^2\frac{\partial\zeta(\varrho, T)}{\partial\varrho} = p. \tag{9}$$

Entre les six quantités ϱ_0, T_0, p_0, ϱ_1, T_1, p_1, on a la relation

$$\frac{\varrho_0\varrho_1}{\varrho_1 - \varrho_0}\Big[\eta(\varrho_1, T_1) - \eta(\varrho_0, T_0)\Big] = \frac{p_0 + p_1}{2}. \tag{10}$$

Cette relation, donnée par Hugoniot pour les ondes planes, a été étendue par M. É. Jouguet à des ondes quelconques.

Les diverses formules que nous venons d'énumérer serviront de fondements à nos démonstrations.

Donnons nous les quantités ϱ_0, T_0, ϱ_1; nous verrons sans peine que le problème de la propagation de l'onde de choc sera entièrement déterminé.

En effet, p_0 sera donné, en fonction de T_0, ϱ_0, par l'égalité (9); la même égalité fournira une relation entre p_1, T_1, ϱ_1, tandis que l'égalité (10) fournira une relation entre les six quantités p_0, ϱ_0, T_0, p_1, ϱ_1, T_1; les deux quantités p_1, T_1 peuvent donc être regardées comme des fonctions de ϱ_0, T_0, ϱ_1; négligeant de mettre en évidence les deux variables ϱ_0, T_0, nous poserons:

$$p_1 = \Pi(\varrho_1), \quad T_1 = \Theta(\varrho_1).$$

Nous poserons également:

$$\sigma(\varrho_1, T_1) = \Sigma(\varrho_1).$$

Si ϱ_1 tend vers ϱ_0, cas auquel la discontinuité tend à s'évanouir, p_1, T_1, $\sigma(\varrho_1, T_1)$ tendent évidement vers p_0, T_0, $\sigma(\varrho_0, T_0)$; on a donc

$$\Pi(\varrho_0) = p_0, \quad \Theta(\varrho_0) = T_0,$$
$$\Sigma(\varrho_0) = \sigma(\varrho_0, T_0).$$

Les égalités (5) et (10) donnent sans peine la relation

$$\left.\begin{aligned} &\varrho_0\varrho_1[\zeta(\varrho_1, T_1) - \zeta(\varrho_0, T_0) + \Theta(\varrho_1)\Sigma(\varrho_1) - T_0\sigma(\varrho_0, T_0)] \\ &\qquad = \frac{\varrho_1 - \varrho_0}{2}[\Pi(\varrho_1) + p_0] \end{aligned}\right\} \cdot \quad (11)$$

Laissant ϱ_0 et T_0 invariables, considérons une onde analogue où la densité ϱ_1 a la valeur $\varrho_1 + d\varrho_1$; exprimons que cette onde vérifie encore l'égalité (11); nous trouverons, en tenant compte des égalités (6) et (9), la relation suivante:

$$\frac{\Pi(\varrho_1) - p_0}{2}\varrho_0 - \frac{\varrho_1 - \varrho_0}{2}\varrho_1\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_0\varrho_1^2\Theta(\varrho_1)\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} = 0. \quad (12)$$

Les formules (6) et (9) donnent aisément:

$$\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} = -\frac{\partial^2\zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial\varrho_1\partial T_1} - \frac{\partial^2\zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial T_1^2}\frac{d\Theta(\varrho_1)}{d\varrho_1}, \quad (13)$$

$$\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} = \frac{\partial}{\partial\varrho_1}\varrho_1^2\frac{\partial\zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial\varrho_1} + \varrho_1^2\frac{\partial^2\zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial\varrho_1\partial T_1}\frac{d\Theta(\varrho_1)}{d\varrho_1}. \quad (14)$$

En éliminant $\dfrac{d\Theta(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ entre ces deux équations, nous trouvons une nouvelle relation.

Posons

$$V(\varrho_1, T_1) = \sqrt{\frac{\partial}{\partial \varrho_1}\left[\varrho_1^2 \frac{\partial \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1}\right] - \frac{\varrho_1^2 \left[\frac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1 \partial T_1}\right]^2}{\frac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial T_1^2}}}. \tag{15}$$

$V(\varrho_1, T_1)$ sera la vitesse du son dans le fluide de densité ϱ_1 et de température T_1.

D'autre part si, sous la pression constante p_1, la température croît de dT_1, la densité croît de $d\varrho_1 = \left(\frac{d\varrho_1}{dT_1}\right)_{p_1} dT_1$ et l'on a, en vertu de l'équation (9),

$$\left(\frac{d\varrho_1}{dT_1}\right)_{p_1} = -\frac{\varrho_1 \frac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1 \partial T_1}}{2\frac{\partial \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1} + \varrho_1 \frac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1^2}}. \tag{16}$$

En vertu des égalités (15) et (16), la relation que nous avons en vue peut s'écrire:

$$\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} = [V(\varrho_1, T_1)]^2 + \frac{2\varrho_1 \frac{\partial \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1} + \varrho_1^2 \frac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1^2}}{\frac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial T_1^2}} \left(\frac{d\varrho_1}{dT_1}\right)_{p_1} \frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} \cdot \tag{17}$$

Si maintenant nous éliminons $\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ entre les égalités (13) et (17), nous obtenons une relation que les égalités (3) permettent d'écrire:

$$\left.\begin{aligned} &\left[2\varrho_0 \varrho_1 \Theta(\varrho_1) - \frac{2\varrho_1 \frac{\partial \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1} + \varrho_1^2 \frac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1^2}}{\frac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial T_1^2}} \left(\frac{d\varrho_1}{dT_1}\right)_{p_1} (\varrho_1 - \varrho_0)\right] \frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} \\ &\qquad = \{\mathfrak{D}_1^2 - [V(\varrho_1, T_1)]^2\}(\varrho_1 - \varrho_0) \end{aligned}\right\} \cdot \tag{18}$$

Cette égalité nous montre de suite que si l'on donne à ϱ_1 une valeur infiniment voisine de ϱ_0, $\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ est infiniment petit:

$$\left[\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0} = 0. \tag{19}$$

D'ailleurs $\Sigma(\varrho_1)$ est l'entropie spécifique au point M_1, tandis que $\sigma(\varrho_0, T_0)$ est l'entropie spécifique au point M_0. Nous pouvons donc formuler la proposition suivante:

Lorsqu'une onde de choc correspond à une variation infiniment petite de la densité, les valeurs de l'entropie spéci-

fique de part et d'autre de cette surface diffèrent entre elles d'un infiniment petit dont l'ordre surpasse le premier.

Nous pouvons écrire:

$$\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} = \frac{\Pi(\varrho_1) - p_0}{\varrho_1 - \varrho_0} + k(\varrho_1 - \varrho_0),$$

k ne croissant pas au delà de toute limite lorsque ϱ_1 tend vers ϱ_0; en vertu de l'égalité (3), cette relation peut encore s'écrire:

$$\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} = \mathfrak{V}_1^2 + (\varrho_1 - \varrho_0)\left(k + \frac{\mathfrak{V}_1^2}{\varrho_0}\right).$$

L'égalité (17) devient alors:

$$\left.\begin{array}{l} [V(\varrho_1, T_1)]^2 - \mathfrak{V}_1^2 \\ = (\varrho_1 - \varrho_0)\left(k + \dfrac{\mathfrak{V}_1^2}{\varrho_0}\right) - \dfrac{2\varrho_1 \dfrac{\partial \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1} + \varrho_1^2 \dfrac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1^2}}{\dfrac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial T_1^2}} \left(\dfrac{d\varrho_1}{dT_1}\right)_{\varrho_1} \dfrac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} \end{array}\right| \cdot \quad (20)$$

Lorsque ϱ_1 tend vers ϱ_0, le second membre de cette égalité (20) tend vers 0; d'où cette proposition:

Une onde de choc qui correspond à une variation infiniment petite de la densité se propage avec une vitesse qui diffère infiniment peu de la vitesse du son.

De cette proposition, on conclut sans peine cette autre: Tant que la variation de densité qui correspond à une onde de choc ne surpasse pas, en valeur absolue, une certaine limite, les formules de Riemann donnent des valeurs réelles pour les vitesses de propagation de l'onde par rapport aux deux masses fluides qu'elle sépare.

La formule (18), différentiée par rapport à ϱ_1, peut s'écrire:

$$\left[2\varrho_0\varrho_1\Theta(\varrho_1) - \frac{2\varrho_1 \dfrac{\partial \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1} + \varrho_1^2 \dfrac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial \varrho_1^2}}{\dfrac{\partial^2 \zeta(\varrho_1, T_1)}{\partial T_1^2}} \left(\frac{d\varrho_1}{dT_1}\right)_{p_1} (\varrho_1 - \varrho_0)\right] \frac{d^2\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}$$

$$= A\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} + B(\varrho_1 - \varrho_0) + \{\mathfrak{V}_1^2 - [V(\varrho_1, T_1)]^2\},$$

A et B ne croissant pas au delà de toute limite lorsque ϱ_1 tend vers ϱ_0; on conclut alors des théorèmes précédents l'égalité que voici:

$$\left[\frac{d^2\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0} = 0. \quad (21)$$

Lorsqu'une onde de choc correspond à une variation in-

finiment petite de la densité, elle correspond à une variation de l'entropie spécifique qui est un infiniment petit au moins du troisième ordre.

II. Lois générales de la propagation des quasi-ondes de choc au sein d'un fluide faiblement conducteur et faiblement visqueux.

Au sein d'un fluide visqueux, un choc ne peut, en général, se propager sous forme d'onde; c'est une proposition que nous avons démontrée en nos Recherches sur l'Hydrodynamique.

Néanmoins, si le fluide est très peu visqueux, on y peut observer une quasi-onde de choc. Une telle quasi-onde n'est plus, comme une onde de choc proprement dite, une simple surface au travers de laquelle la vitesse et la densité varient brusquement; c'est une couche très mince au travers de laquelle la vitesse et la densité varient très rapidement.

Une quasi-onde de choc, au sein d'un fluide très peu visqueux, se propage suivant les lois qui régissent la propagation d'une onde de choc au sein d'un fluide absolument dénué de viscosité. En outre, elle est soumise à la condition suivante: L'entropie spécifique $\sigma(\varrho, T)$ a une valeur plus grande en amont de l'onde qu'en aval.

Ces vérités ont été établies en premier lieu par M. É. Jouguet[1]).

Sans connaître le travail de M. Jouguet, M. Gyözö Zemplén a émis[2]) très sommairement des considérations analogues, ce qui nous a amené à reprendre[3]) la même question.

Admettant ici les propositions que nous venons de rappeler, nous allons en déduire quelques conséquences relatives à la propagation des quasi-ondes de choc.

Ces propositions nous enseignent que si l'on a

$$\Sigma(\varrho_1) - \sigma(\varrho_0, T_0) > 0, \tag{22}$$

[1]) É. Jouguet, Remarques sur la propagation des percussions dans les gaz (Comptes rendus, t. **138**, p. 168 [Séance du 27 Juin 1904]). — Sur la propagation des réactions chimiques dans les gaz, chapitre III (Journal de Mathématiques, 6e. série, t. II, 1906, pp. 18—27).

[2]) Gyözö Zemplén, Sur l'impossibilité des ondes de choc négatives dans les gaz (Comptes rendus, t. **141**, p. 710 [Séance du 6 Novembre 1905]).

[3]) P. Duhem, Sur les quasi-ondes de choc et la distribution des températures en ces quasi-ondes (Comptes rendus, t. **142**, p. 324 [Séance du 5 février 1906]). — Quelques lemmes relatifs aux quasi-ondes de choc. Ibid., p. 377 [Séance du 12 février 1906]). — Sur une inégalité importante dans l'étude des quasi-ondes de choc (Ibid., p. 491 [Séance du 26 février 1906]).

la région 1 se trouve en amont de l'onde et la région 0 en aval, en sorte que l'on a

$$\mathfrak{V}_0 > 0, \ \mathfrak{V}_1 > 0. \tag{2}$$

Si l'on a, au contraire,

$$\Sigma(\varrho_1) - \sigma(\varrho_0, T_0) < 0, \tag{22 bis}$$

la région 1 est en aval de l'onde et la région 0 en amont, ce qu'expriment les inégalités

$$\mathfrak{V}_0 < 0, \ \mathfrak{V}_1 < 0. \tag{2 bis}$$

Pour $\varrho = \varrho_0$, on a

$$\Sigma(\varrho_1) - \sigma(\varrho_0, T_0) = 0,$$

$$\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} = 0, \tag{19}$$

$$\frac{d^2\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} = 0. \tag{21}$$

Dès lors, tant que la valeur absolue de $(\varrho_1 - \varrho_0)$ ne surpasse pas une certaine limite, la différence $\Sigma(\varrho_1) - \sigma(\varrho_0, T_0)$ a le signe de

$$(\varrho_1 - \varrho_0)\left[\frac{d^3\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1^3}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0}.$$

Calculons cette dernière quantité.

En différentiant deux fois de suite l'égalité (12), nous obtenons le résultat suivant:

$$\varrho_0\varrho_1^2\Theta(\varrho_1)\frac{d^3\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1^3} - \frac{1}{2}\left[2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1\frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}\right]$$

$$-\frac{\varrho_1 - \varrho_0}{2}\left[3\frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} + \varrho_1\frac{d^3\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^3}\right] + A\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} + B\frac{d^2\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} = 0,$$

A, B, ne croissant pas au delà de toute limite lorsque ϱ_1 tend vers ϱ_0.

Ce résultat, joint aux égalités (19) et (21), nous donne l'égalité suivante:

$$\left[\frac{d^3\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1^3}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0} = \frac{1}{2\varrho_0^3}\left[\frac{2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1\frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}}{\Theta(\varrho_1)}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0}. \tag{23}$$

$\Theta(\varrho_1)$, qui représente une température absolue, est essentiellement positif. On voit sans peine, alors, que, pour $\varrho_1 = 0$, les deux quantités $\frac{d^3\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1^3}$ et $2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1\frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}$ ont le même signe. Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante, vraie tant que la variation brusque de

densité qui caractérise l'onde de choc ne surpasse pas, en valeur absolue, une certaine limite:

Si la quantité

$$H(\varrho_0, T_0) = \left[2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1 \frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}\right]_{\varrho_1 = 0} \tag{24}$$

est positive, la région qui se trouve en amont de l'onde est celle où le fluide est le plus dense; c'est la région où le fluide est le moins dense qui se trouve en amont de l'onde lorsque $H(\varrho_0, T_0)$ est négatif.

Dans le premier cas, on dit que l'onde de choc propage une condensation; dans le second cas, qu'elle propage une détente.

Proposons nous, au sein de l'une des deux masses fluides que sépare l'onde de choc, de comparer la vitesse de l'onde de choc, rapportée à cette même masse fluide, à la vitesse du son. Nous pouvons toujours supposer que nous ayons attribué l'indice 1 à la masse fluide en laquelle nous voulons faire cette comparaison; il s'agira alors pour nous de déterminer le signe de

$$\mathfrak{V}_1^2 - [V_1(\varrho_1, T_1)]^2.$$

L'équation (18) nous permettra de le faire.

Tant que la valeur absolue de $(\varrho_1 - \varrho_0)$ ne surpasse pas une certaine limite, le coefficient de $\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ a le signe de $2\varrho_0\varrho_1\Theta(\varrho_1)$, c'est à dire le signe $+$.

La quantité $\left(\frac{d\varrho_1}{dT_1}\right)_{p_1}$ est négative pour un fluide qui se dilate par échauffement sous pression constante; pour un fluide qu'un semblable échauffement contracte, elle est positive; si nous tenons compte des inégalités (7) et (8), nous voyons qu'en un fluide qui se dilate par échauffement sous pression constante, le coefficient de $\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ au premier membre de l'égalité (18) est positif pour toute valeur positive de $(\varrho_1 - \varrho_0)$; il en est de même pour toute valeur négative de $(\varrho_1 - \varrho_0)$ si le fluide se contracte par échauffement sous pression constante.

Pour les valeurs absolues suffisamment petites de $(\varrho_1 - \varrho_0)$, $\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ a le signe de

$$\left[2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1 \frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}\right]_{\varrho_1 - \varrho_0} = H(\varrho_0, T_0).$$

$\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ garde d'ailleurs ce signe tant que ϱ_1 demeure compris entre ϱ_0 et une racine, distincte de ϱ_0, de l'équation

$$\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} = 0, \tag{25}$$

ou entre ϱ_0 et une valeur de ϱ_1 qui rende le premier membre infini ou discontinu.

Le théorème précédent nous enseigne qu'il faut distinguer deux cas:

1er cas. On a

$$H(\varrho_0, T_0) > 0.$$

Le fluide 1 est en amont si ϱ_1 est supérieur à ϱ_0, et en aval si ϱ_1 est inférieur à ϱ_0.

2e cas. On a

$$H(\varrho_0, T_0) < 0.$$

Le fluide 1 est en aval si ϱ_1 est supérieur à ϱ_0 et en amont si ϱ_1 est inférieur à ϱ_0.

Ces énoncés demeurent assurément exacts pour toute valeur de ϱ_1 comprise entre ϱ_0 et une racine (ou une discontinuité), distincte de ϱ_0, de l'équation (25).

On peut encore les formuler ainsi:

ϱ_1 étant compris entre ϱ_0 et une racine (ou une discontinuité), distincte de ϱ_0, de l'équation (25), $\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ et $(\varrho_1 - \varrho_0)$ sont de même signe si le fluide 1 est en amont, et de signes contraires si le fluide 1 est en aval.

Moyennant ces diverses remarques, l'égalité (18) entraîne les propositions suivantes:

Tant que la valeur absolue de la variation de densité propagée par l'onde de choc ne surpasse pas une certaine limite, la vitesse de propagation de l'onde surpasse la vitesse du son au sein de la masse fluide qui se trouve en amont de l'onde; l'inverse a lieu au sein de la masse fluide qui se trouve en aval de l'onde.

Si le fluide considéré se dilate par échauffement sous pression constante, la partie de cette proposition qui a trait à la masse la plus dense demeure exacte tant que la densité ϱ_1 de cette masse est comprise entre ϱ_0 et une racine (ou une discontinuité), supérieure à ϱ_0, de l'équation (25). Si le fluide se contracte, sous pression constante, par élévation de tempé-

rature, la partie de cet énoncé qui concerne le fluide le moins dense demeure vraie tant que la densité de ce fluide est comprise entre ϱ_0 et une racine (ou une discontinuité) inférieure à ϱ_0, de l'équation (25).

Les propositions que nous venons de formuler en dernier lieu peuvent encore s'énoncer de la sorte:

1°. Si $H(\varrho_0, T_0)$ est positif et si le fluide se dilate lorsqu'on l'échauffe sous pression constante, la vitesse de l'onde explosive rapportée au fluide en amont de l'onde demeure supérieure à la vitesse du son en ce fluide, tant que la densité ϱ_1 de ce fluide demeure comprise entre ϱ_0 et la première racine (ou discontinuité), supérieure à ϱ_0, de l'équation (25).

2°. Si $H(\varrho_0, T_0)$ est négatif et si le fluide se contracte lorsqu'on l'échauffe sous pression constante, la vitesse de l'onde explosive rapportée au fluide en amont de l'onde demeure supérieure à la vitesse du son au sein du même fluide, tant que la densité ϱ_1 de ce fluide demeure comprise entre ϱ_0 et la première racine (ou discontinuité), inférieure à ϱ_0, de l'équation (25).

Dans les deux cas qui viennent d'être précisés, les égalités (3) assignent des valeurs réelles aux deux vitesses $\mathfrak{V}_0, \mathfrak{V}_1$.

L'une des propositions qui viennent d'être formulées peut être établie par une méthode un peu différente.

Pour n'avoir pas à transformer les relations dont nous aurons à nous servir, attribuons maintenant l'indice 0 à celle des deux masses fluides en laquelle nous nous proposons de comparer la vitesse de l'onde explosive $\mathfrak{V}_0$ à la vitesse du son $V(\varrho_0, T_0)$.

Pour les valeurs infiniment petites de $(\varrho_1 - \varrho_0)$, $\mathfrak{V}_0$ diffère infiniment peu de $V(\varrho_0, T_0)$. Dès lors, tant que la valeur absolue de $(\varrho_1 - \varrho_0)$ ne surpasse pas une certaine limite, la différence $\mathfrak{V}_0^2 - [V(\varrho_0, T_0)]^2$ a le signe de

$$\left[\frac{d\mathfrak{V}_0^2}{d\varrho_1}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0} (\varrho_1 - \varrho_0).$$

Or l'égalité (3) nous donne

$$\frac{d\mathfrak{V}_0^2}{d\varrho_1} = \frac{\alpha(\varrho_1)}{\varrho_0(\varrho_1 - \varrho_0)^2}, \tag{26}$$

avec

$$\alpha(\varrho_1) = \varrho_0[\Pi(\varrho_1) - p_0] - \varrho_1(\varrho_1 - \varrho_0)\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1}. \tag{27}$$

$\alpha(\varrho_1)$ tend vers 0 lorsque ϱ_1 tend vers ϱ_0; $\alpha(\varrho_1)$ a donc, tant que la valeur absolue de $(\varrho_1 - \varrho_0)$ ne surpasse pas une certaine limite, le signe de

$$(\varrho_1 - \varrho_0)\left[\frac{d\alpha(\varrho_1)}{d\varrho_1}\right]_{\varrho_1=\varrho_0};$$

de plus $\alpha(\varrho_1)$ garde ce signe tant que $\frac{d\alpha(\varrho_1)}{d\varrho_1}$ garde lui-même le signe qu'il prend pour $\varrho_1 = \varrho_0$.

Or on a

$$\frac{d\alpha(\varrho_1)}{d\varrho_1} = -(\varrho_1 - \varrho_0)\left[2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1\frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}\right]. \tag{28}$$

Dès lors, pour les valeurs absolues de $(\varrho_1 - \varrho_0)$ qui ne surpassent pas une certaine limite, $\alpha(\varrho_1)$ est de signe contraire à $H(\varrho_0, T_0)$; il garde ce signe tant que ϱ_1 ne s'écarte pas assez de ϱ_0 pour atteindre une racine de l'équation

$$2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1\frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} = 0 \tag{29}$$

ou une valeur de ϱ_1 qui rende le premier membre infini ou discontinu.

Dans ces limites, donc, $\mathfrak{V}_0^2 - [V_0(\varrho_0, T_0)]^2$ a le signe du produit $(\varrho_0 - \varrho_1)H(\varrho_0, T_0)$.

Mais nous pouvons, du premier théorème démontré en ce §, déduire la conclusion suivante: Tant que la valeur absolue de la différence $(\varrho_0 - \varrho_1)$ ne surpasse pas une certaine limite, le produit $(\varrho_0 - \varrho_1)H(\varrho_0, T_0)$ est positif si le fluide en amont est affecté de l'indice 0; il est négatif si cet indice est attribué au fluide en aval. Dès lors, nous sommes conduits à cette proposition que nous avions obtenue déjà d'autre manière:

Tant que la variation de densité propagée par une onde de choc ne surpasse pas, en valeur absolue, une certaine limite, la vitesse de propagation de l'onde par rapport au fluide en amont surpasse la vitesse du son au sein du même fluide; l'ordre de ces deux vitesses est renversé pour le fluide en aval.

Les remarques faites précédement permettent également d'énoncer les propositions suivantes:

Si $H(\varrho_0, T_0)$ est positif, le carré de la vitesse de l'onde de choc surpasse le carré de la vitesse du son au sein de la partie la plus dense du fluide tant que la densité ϱ_1 de cette partie demeure comprise entre ϱ_0 et la première racine (ou discontinuité), supérieure à ϱ_0, de l'équation (29). Dans ces conditions, l'équation de Riemann assigne sûrement des valeurs réelles aux deux vitesses de propagation de l'onde de choc.

Si $H(\varrho_0, T_0)$ est négatif, le carré de la vitesse de l'onde de choc surpasse le carré de la vitesse du son au sein de la partie la moins dense du fluide, tant que la densité ϱ_1 de cette partie demeure comprise entre ϱ_0 et la première racine (ou discontinuité), inférieure à ϱ_0, de l'équation (29). Dans ces conditions, l'équation de Riemann assure encore des valeurs réelles aux deux vitesses de propagation de l'onde de choc.

Nous venons de comparer la vitesse de l'onde de choc et la vitesse du son au sein d'une même masse fluide; nous pouvons comparer de même la vitesse de l'onde de choc rapportée à l'une des deux masses à la vitesse du son au sein de l'autre masse; nous nous proposons, dès lors, de déterminer le signe de la différence

$$\mathfrak{V}_1^2 - [V(\varrho_0, T_0)]^2.$$

Lorsque ϱ_1 tend vers ϱ_0, nous savons que cette différence tend vers 0.

D'autre part, nous avons, en vertu de l'égalité (3),

$$\frac{d\mathfrak{V}_1^2}{d\varrho_1} = \frac{\varrho_0 \beta(\varrho_1)}{\varrho_1^2 (\varrho_2 - \varrho_0)^2} \tag{30}$$

avec

$$\beta(\varrho_1) = \varrho_1 (\varrho_1 - \varrho_0) \frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} - (2\varrho_1 - \varrho_0)[\Pi(\varrho_1) - p_0]. \tag{31}$$

$\beta(\varrho_1)$ tend vers 0 lorsque ϱ_1 tend vers ϱ_0. Il en est de même de

$$\frac{d\beta(\varrho_1)}{d\varrho_1} = \varrho_1 (\varrho_1 - \varrho_0) \frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} - 2[\Pi(\varrho_1) - p_0].$$

D'ailleurs, l'égalité

$$\frac{d^2\beta(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} = (\varrho_1 - \varrho_0)\left[\frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} + \varrho_1 \frac{d^3\Pi(\varrho_1)}{d\varrho^3_1}\right] - 2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1 \frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}$$

nous donne

$$\left[\frac{d^2\beta(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0} = -K(\varrho_0, T_0) \tag{32}$$

avec

$$K(\varrho_0, T_0) = \left[2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} - \varrho_1 \frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0}. \tag{33}$$

Les égalités (30) à (33) nous permettent d'écrire, tant que la valeur absolue de $(\varrho_1 - \varrho_0)$ ne surpasse pas une certaine limite,

$$\mathfrak{V}_1^2 - [V(\varrho_0, T_0)]^2 = -\frac{\varrho_0(\varrho_1 - \varrho_0)}{2\varrho_1^2} K(\varrho_0, T_0) + \lambda(\varrho_1)(\varrho_1 - \varrho_0)^2, \tag{34}$$

$\lambda(\varrho_1)$ ne croissant pas au delà de toute limite lorsque ϱ_1 tend vers ϱ_0.

Dès lors les propositions suivantes sont vraies tant que la variation de densité propagée par l'onde de choc n'excède pas en valeur absolue une certaine limite:

Si $K(\varrho_0, T_0)$ est positif, la vitesse de l'onde de choc rapportée à la masse fluide la moins dense est plus grande en valeur absolue que la vitesse du son au sein du fluide le plus dense; la vitesse de l'onde de choc rapportée au fluide le plus dense est plus petite en valeur absolue que la vitesse du son au sein du fluide le moins dense.

Si $K(\varrho_0, T_0)$ est négatif, le sens des deux inégalités doit être renversé.

III. Application des théories précédentes aux gaz parfaits.

A titre d'exemple, nous appliquerons la théorie précédente à un gaz parfait dont nous supposerons la chaleur spécifique sous volume constant c indépendante de la température; il en sera nécessairement de même de la chaleur spécifique sous pression constante C.

La loi de compressibilité et de dilatation d'un gaz parfait peut s'écrire:

$$p = (c - C)\varrho T. \tag{35}$$

En outre, on a, pour un tel gaz:

$$\eta(\varrho_1, T_1) - \eta(\varrho_0, T_0) = c(T_1 - T_0). \tag{36}$$

Moyennant ces deux égalités, la relation (10) d'Hugoniot devient:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{2c\varrho_1 + (C-c)(\varrho_1 - \varrho_0)}{2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)}. \tag{37}$$

Au sein d'un fluide, les deux pressions p_1, p_2, ne peuvent être que positives; les deux termes du rapport qui figure au second membre de l'égalité (37) doivent donc être de même signe. Mais si l'on observe que les quantités c et $(C-c)$ sont nécessairement positives, on voit que l'un des deux termes de ce rapport est sûrement positif; ce terme de signe assuré est le numérateur si $(\varrho_1 - \varrho_0)$ est positif et le dénominateur si $(\varrho_1 - \varrho_0)$ est négatif; dès lors les deux termes de ce rapport doivent être positifs:

$$\left.\begin{aligned} 2c\varrho_1 + (C-c)(\varrho_1 - \varrho_0) > 0, \\ 2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1) > 0. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Pour interpréter ces inégalités, supposons que l'on ait attribué l'indice 0 au fluide le moins dense et l'indice 1 au fluide le plus dense; la première inégalité (18) étant alors vérifiée d'elle-même, il suffit d'écrire la seconde de ces inégalités qui peut se transformer en

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_0} < \frac{C+c}{C-c}. \tag{39}$$

La relation d'Hugoniot nous enseigne qu'aucune onde

de choc ne peut se propager dans un gaz parfait si le rapport de la plus forte densité à la plus faible ne demeure pas inférieure à $\frac{C+c}{C-c}$.

Au sein d'un gaz parfait diatomique où le rapport $\frac{C}{c}$ est voisin de 1·4, la limite supérieure que la règle précédente assigne au rapport $\frac{\varrho_1}{\varrho_0}$ est voisine de 6.

La proposition que nous venons d'énoncer n'avait pas été, croyons nous, remarquée jusqu'ici[1]).

L'égalité (37) donne sans peine:

$$\frac{p_1-p_0}{\varrho_1-\varrho_0}=\frac{2\,Cp_0}{2\,\varrho_0 c+(C-c)(\varrho_0-\varrho_1)}. \qquad (40)$$

En vertu de la seconde inégalité (38), le second membre de cette égalité est sûrement positif. En nous reportant donc aux égalités (3), nous voyons qu' au sein d'un gaz parfait, les égalités de Riemann assignent une valeur réelle à chacune des deux vitesses de propagation d'une onde de choc compatible avec la relation d'Hugoniot.

L'entropie spécifique d'un gaz parfait de densité ϱ et de température T est, à une constante près,

$$\sigma(\varrho, T) = -(C-c)\log\varrho + c\log T, \qquad (41)$$

log. désignant un logarithme népérien.

Nous avons donc

$$\sigma(\varrho_1, T_1) - \sigma(\varrho_0, T_0) = (C-c)\log\frac{\varrho_0}{\varrho_1} - c\log\frac{T_0}{T_1}.$$

Mais l'égalité (35) donne

$$\frac{T_0}{T_1} = \frac{p_0}{p_1}\cdot\frac{\varrho_0}{\varrho_1},$$

en sorte que l'égalité précédente devient

$$\sigma(\varrho_1, T_1) - \sigma(\varrho_0, T_0) = C\log\frac{\varrho_0}{\varrho_1} + c\log\frac{p_1}{p_0}.$$

Si l'on remplace, en cette égalité, $\frac{p_1}{p_0}$ par sa valeur (37), on trouve

---

[1]) Nous trouvons néanmoins une indication en ce sens dans: L. Crussard, Ondes de choc et onde explosive (Bulletin de la Société de l'Industrie minérale, 4e série, t. VI, p. 13 du tirage à part.).

$$\left.\begin{aligned}\sigma(\varrho_1, T_1) - \sigma(\varrho_0, T_0) &= \Sigma(\varrho_1) - \sigma(\varrho_0, T_0) \\ &= C \log \frac{\varrho_0}{\varrho_1} + c \log \frac{2c\varrho_1 + (C-c)(\varrho_1 - \varrho_0)}{2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)}.\end{aligned}\right\} \quad (42)$$

Le second membre s'annule visiblement pour $\varrho_1 = \varrho_0$. Cette égalité (42) donne, d'ailleurs, l'égalité

$$\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1} = \frac{(C-c)(C+c)(\varrho_0 - \varrho_1)^2}{\varrho_1 [2c\varrho_1 + (C-c)(\varrho_1 - \varrho_0)][2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)]}. \quad (43)$$

Selon cette égalité, jointe aux inégalités (38), $\frac{d\Sigma(\varrho_1)}{d\varrho_1}$, nul pour $\varrho_1 = \varrho_0$, est positif pour toutes les ondes de choc qui sont compatibles avec la relation d'Hugoniot; pour toutes ces ondes, donc,

$$\sigma(\varrho_1, T_1) - \sigma(\varrho_0, T_0)$$

a le signe de $(\varrho_1 - \varrho_0)$. Donc, lorsqu'une quasi-onde de choc se propage au sein d'un gaz parfait, le fluide le plus condensé est toujours en amont de l'onde et le fluide le moins condensé en aval.

Ce théorème est d'accord avec le critérium général que nous avons posé au § II.

L'égalité (37) peut s'écrire, en effet,

$$\Pi(\varrho_1) = p_0 \frac{2c\varrho_1 + (C-c)(\varrho_1 - \varrho_0)}{2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)}. \quad (37\,\text{bis})$$

Elle donne:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} &= \frac{4Cc\,p_0\varrho_0}{[2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)]^2}, \\ \frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} &= \frac{8Cc(C-c)\,p_0\varrho_0}{[2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)]^3}.\end{aligned}\right\} \quad (44)$$

De ces égalités nous déduisons:

$$2\frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} + \varrho_1 \frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2} = \frac{8Cc(C+c)\,p_0\varrho_0^2}{[2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)]^3}. \quad (45)$$

En vertu de la seconde inégalité (38), cette quantité est positive quel que soit ϱ_1; il en est donc de même, en particulier, de la valeur $H(\varrho_0, T_0)$ qu'elle prend lorsque l'on donne à ϱ_1 la valeur ϱ_0.

La vitesse du son au sein du fluide 0 est donnée par l'égalité

$$[V(\varrho_0, T_0)]^2 = \frac{C}{c}\,\frac{p_0}{\varrho_0}. \quad (46)$$

Cette égalité, comparée aux égalités (3) et (40), donne aisément:

$$\mathfrak{V}_0^2 - [V(\varrho_0, T_0)]^2 = \frac{C}{c}\,\frac{p_0}{\varrho_0}\,\frac{(C+c)(\varrho_1 - \varrho_0)}{2c\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)}. \quad (47)$$

Si l'on tient compte de la deuxième inégalité (38), on voit que le second membre de cette égalité a toujours le signe de $(\varrho_1 - \varrho_0)$; ce résultat, rapproché de celui qui vient d'être obtenu, fournit le théorème suivant:

En un gaz parfait la vitesse de propagation d'une onde de choc, rapportée au fluide qui se trouve en amont de l'onde, est toujours inférieure en valeur absolue à la vitesse du son au sein de ce même fluide; cette inégalité est renversée pour le fluide qui se trouve en aval de l'onde.

Selon les indications du § précédent, formons la quantité:

$$K(\varrho_0, T_0) = \left[2 \frac{d\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1} - \varrho_1 \frac{d^2\Pi(\varrho_1)}{d\varrho_1^2}\right]_{\varrho_1 = \varrho_0}. \tag{33}$$

Les égalités (44) nous donnent

$$K(\varrho_0, T_0) = \frac{C}{c} \frac{p_0}{\varrho_0} (3c - C). \tag{48}$$

La quantité $K(\varrho_0, T_0)$ est donc positive pour tous les gaz parfaits en lesquels le rapport $\frac{C}{c}$ est inférieur à 3, (ce qui a lieu pour tous les gaz connus); elle serait négative en un gaz parfait où le rapport $\frac{C}{c}$ surpasserait 3.

Ce résultat permettrait, selon ce qui a été démontré au § précédent, d'énoncer certaines propositions qui demeureraient vraies tant que la valeur absolue de $(\varrho_1 - \varrho_0)$ ne surpasserait pas une certaine limite; nous allons prouver directement des propositions qui seront vraies sans aucune restriction.

Les égalités (3), (40) et (46) donnent aisément

$$\mathfrak{V}_1^2 - [V_0(\varrho_0, T_0)]^2 = \frac{C}{c} \frac{p_0}{\varrho_1} \left[\frac{2\varrho_0 c}{2\varrho_0 c + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)} - \frac{\varrho_1}{\varrho_0}\right]$$

ou bien

$$\mathfrak{V}_1^2 - [V_0(\varrho_0, T_0)]^2 = \frac{C}{c} \frac{p_0}{\varrho_1} \frac{(3c - C)\varrho_0 + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)}{2\varrho_0 c + (C-c)(\varrho_0 - \varrho_1)} (\varrho_0 - \varrho_1). \tag{49}$$

Discutons cette égalité dans le cas, réalisé par tous les gaz parfaits connus, où l'on a:

$$3c - C > 0. \tag{50}$$

Le lecteur verra sans peine comment les résultats devraient être modifiés dans le cas où $3c - C$ serait négatif.

En vertu de la seconde inégalité (38), nous voyons sans peine que le second membre est positif pour toute valeur positive de $(\varrho_0 - \varrho_1)$. Si ϱ_1 surpasse ϱ_0, le second membre est négatif tant que ϱ_1 demeure inférieur à $\frac{2c}{C-c}\varrho_0$; il est ensuite positif lorsque ϱ_1 croît jusqu'à la valeur $\left(1+\frac{2c}{C-c}\right)\varrho_0$ qu'il ne peut surpasser, en vertu de la seconde inégalité (38).

Ces renseignements, joints à un théorème précédemment démontré, fournissent les propositions suivantes:

Si une onde de choc se propage au sein d'un gaz parfait, la vitesse de cette onde, rapportée au fluide en aval, surpasse toujours en valeur absolue la vitesse du son au sein du fluide en amont; la vitesse de l'onde de choc, rapportée au fluide en amont, est inférieure, en valeur absolue, à la vitesse du son au sein du fluide en aval tant que la densité du fluide en amont demeure inférieure au produit de la densité du fluide en aval par $\frac{2c}{C-c}$; lorsque la densité du fluide en amont surpasse cette limite, la vitesse de l'onde de choc rapportée au fluide en amont surpasse, en valeur absolue, la vitesse du son au sein du fluide en aval.

Pour un gaz parfait diatomique, $\frac{C}{c}$ est voisin de 1·4 et le rapport $\frac{2c}{C-c}$ dont il est question dans la proposition précédente est voisin de 5.

Bordeaux, 27 Juillet 1908.

Über die chemische Zusammensetzung und die biologische Rolle einer Oxydase.

Von

H. Euler und **I. Bolin.**

(Aus dem biochemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Annahme, dass tierische und pflanzliche Organe Oxydationsenzyme besitzen, stammt von M. Traube und war besonders durch die bekannten Versuche von Schönbein über die Guajakharzreaktion veranlasst worden. Seitdem hat man oxydierenden Enzymen allgemein eine ausserordentlich grosse Bedeutung für den lebenden Organismus zugeschrieben in der Voraussetzung, dass diese Enzyme die notwendigen Vermittler der biologisch wichtigen Oxydationen sind. Die „Oxydasen" wurden als die Katalysatoren der Verbrennung bzw. Veratmung von Fett und Kohlehydraten hingestellt, und man wird in der Literatur kaum eine Stelle finden, in welcher der ganz hypothetische Charakter dieser Annahmen betont oder diese selbst kritisiert würden.

Je seltener die Arbeiten sind, in welchen der Versuch gemacht wird, aufzuklären, welche Oxydationen im Organismus wirklich durch Oxydasen vermittelt werden, um so zahlreicher sind die Nachweise „oxydierender Enzyme" durch die leicht ausführbare Guajakprobe und ähnliche Reaktionen, wodurch die weite Verbreitung solcher Enzyme sichergestellt schien.

Nach der Entdeckung der „Laccase" durch Yoshida wandte sich das Interesse dieser speziellen Gruppe von Oxydasen zu, deren Studium besonders von Bertrand und andern französischen Forschern aufgenommen wurde. Bertrand zeigte, dass die „Laccasen" allgemein Polyphenole in Gegenwart von Mangan zu Chinonen zu oxydieren vermögen, und die Klarstellung dieses Wirkungsbereiches für wenigstens einen Typus von Oxydasen ist als ein entschiedener Fortschritt zu bezeichnen.

Unbeantwortet blieb allerdings auch hier die wesentliche Frage, welche Rolle und Bedeutung dieser Reaktion in unversehrten Pflanzenorganen zukommt.

Wir haben geglaubt, dass zur Klärung dieses Gebietes zunächst ein quantitatives Studium der Oxydationserscheinungen notwendig ist, und haben uns bisher mit der Polyphenoloxydation beschäftigt, welche (in Anwesenheit von Hydroperoxyd) durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirkung von „Laccasen" bewirkt wird; über diesbezügliche Versuche, welche hier ergänzt werden sollen, haben wir bereits an anderer Stelle Mitteilung gemacht. Zweitens haben unsere Versuche die chemische Erforschung der Oxydasen selbst bezweckt, und über diesen Teil unserer Arbeit soll zunächst berichtet werden.

Frühere Versuche zur Reindarstellung von Oxydasen.

G. Bertrand[1]) nimmt gleich in seinen ersten Mitteilungen an, dass die Laccase zu den Eiweissstoffen gehört und dass somit der Stickstoffgehalt seiner Laccasepräparate nicht von Verunreinigungen herrührt. In seiner letzten diesbezüglichen Untersuchung[2]) äussert er in bezug auf die chemische Natur seines Enzyms: „Est-ce un acide de la série des polysaccharides? est-ce un acide aminé, une substance protéique? C'est un point au sujet duquel nous sommes pour le moment réduits aux suppositions."

Wesentlich andere Werte erhielt für die sogenannte Schinoxydase Sarthou[3]), nämlich 6·28% N und 0·2% S nebst Asche, und er schloss hieraus auf ein Nucleoproteid.

Aso und Loew halten die Oxydasen für Albumosen.

Auch nach Rosenfeld[4]) enthält die Oxydase (aus Raphanus sativus) Stickstoff; indessen soll sie kristallisierbar und kein Protein sein.

Slowtzoff[5]) hat aus den Kartoffeln eine „Laccase" erhalten. Sein reinstes Präparat enthielt 12·8% N und 0·53% S.

Nach Tschirch und Stevens[6]) zeigt die Oxydase der japanischen Rhuspräparate die Pyrrolreaktion. Nun besteht nach Chodat und Bach diese Oxydase aus einer Peroxydase und einer Oxygenase, von welchen auch die Peroxydase allein die Pyrrolreaktion geben soll (Bach[7])). Chodats Peroxydase aus Cochlearia armoracia gibt keine Eiweissreaktionen[8]). Aus dem Chodatschen Laboratorium kommt endlich

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (7) **12** (1897).
[2]) Ann. de l'Institut Pasteur **21,** 673 (1907).
[3]) Journ. Pharm. Chim. (6) **13,** 464.
[4]) Dissertation, Petersburg 1906.
[5]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **31,** 227 (1901).
[6]) Arch. d. Pharm. **43,** 504 (1905).
[7]) Arch. d. sc. phys. et nat. (1907); Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 226 (1908).
[8]) Schweiz. Wchschr. Chem. u. Pharm. **43** (1905).

neuerdings eine Untersuchung von E. de Stoecklin, nach welcher diese Oxydase kein Eiweisskörper, aber auch nicht kristallisierbar, sondern ein amorpher Stoff ist, welcher besonders von Phosphaten des *Ca*, *Mg*, *Na* und ***K*** begleitet ist.

Wie ersichtlich, sind die vorliegenden Angaben über Oxydasen ausserordentlich schwankende. Sie werden ausserdem, soweit sie sich auf Oxydasen vom Medicago-Typus beziehen, durch unsere Ergebnisse nicht bestätigt.

Als Material haben wir zunächst die Medicago-Laccase in Arbeit genommen. Es ist dies diejenige Oxydase, welche Bertrand im Anschluss an seine Studien über Rhus-Laccase zuerst untersucht hat und über deren Darstellung die genauesten Angaben vorliegen. Genügende Quantitäten von Medicago sativa — wir haben aus 45 kg blühender Pflanzen nur die Blätter von etwa 22 kg Gewicht verwendet — wurden uns in dankenswerter Weise vom landwirtschaftlichen Institut in Ultuna geliefert.

Darstellung der „Medicago-Laccase".

Die Darstellung des Enzyms aus Medicago sativa — einer Ernte, welche sich im Beginn der Blüte befand — geschah anfangs genau nach den Vorschriften von G. Bertrand[1]). Die ganz frischen, von den Stengeln befreiten Pflanzen — es wurden zuerst 8 kg in Arbeit genommen — wurden zerkleinert, gehackt und abgepresst. Der Presssaft schied beim Stehen dunkle Flocken ab, von welchen er durch Filtrieren befreit wurde. Wir fällten hierauf, wie Bertrand angibt, mit Alkohol, saugten den reichlichen Niederschlag ab, brachten den grössten Teil wieder mit Wasser in Lösung und fällten nochmals. Diese Umfällung wurde dreimal wiederholt. Das so erhaltene Präparat ist nach dem Trocknen im Exsikkator ein staubfeines, weisses, in Wasser sehr leicht lösliches und sehr hygroskopisches Pulver. Mit diesem Präparat wurden die ersten Versuche angestellt. Es zeigte die von Bertrand angegebenen katalytischen Eigenschaften bei der Oxydation von Hydrochinon[2]). Für die weitere Ausarbeitung der Methodik war dann der Befund ausschlaggebend, dass eine Lösung unseres Präparates in seiner oxydierenden Wirkung durch kürzeres Kochen nicht geschwächt wurde.

Wir konnten demgemäss bei einer folgenden Darstellung, bei welcher wir von 12 kg stielfreier Medicago-Pflanzen ausgingen, den Presssaft

[1]) Bull. Soc. Chim. de Paris [3] **17,** 619 (1897).

[2]) Vgl. Zeitschr. f. physiol. Chemie **57,** 92 (1908).

durch kurzes Kochen von Eiweissstoffen befreien, die, wie wir uns überzeugten, mit der Oxydationswirkung auf Hydrochinon in keinem Zusammenhang standen. Die beim Kochen eintretende Fällung löst sich übrigens nicht mehr in kaltem Wasser. Der Presssaft wurde hierauf noch ein wenig eingeengt und dann mit gut wirkender Tierkohle behandelt. Diese Kohle war sehr sorgfältig gereinigt worden, zuerst durch Kochen mit schwacher Salzsäure und dann mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden jeder Chlorreaktion. Der ganz farblose Presssaft wurde dann mit dem dreifachen Volumen 96%igen Alkohols gefällt, der schneeweisse Niederschlag nach mehreren Stunden abgesogen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das gereinigte, im Exsikkator getrocknete, in der beschriebenen Weise gewonnene Medicago-Präparat wurde, bevor noch Versuche über seine Einheitlichkeit angestellt waren, einer Totalanalyse unterworfen.

Zunächst wurde der Aschengehalt der Substanz festgestellt; die qualitative Prüfung ergab an Metallen nur Calcium nebst geringen Beimengungen von Eisen. So ergab 0·7076 g der bei 60° getrockneten Substanz 0·2174 g CaO und 0·0063 g Fe_2O_3, entsprechend 21·95% Ca und 0·62% Fe (Analyse IV).

Die Elementaranalysen wurden teils mit Kaliumbichromat ausgeführt (I und II), teils so, dass die reine Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wurde, worauf aus dem Rückstand das noch gebundene Kohlendioxyd nach Mohr ermittelt wurde (III). Das Analysenmaterial für I und II war bei 60° getrocknet worden, Material III bei 100°.

Gefunden %	I	II	III	IV
C	24·3	23·0	22·7	—
H	3·1	3·1	2·9	—
Ca	—	—	21·9	21·9

Diese Analysenresultate deuteten bereits darauf hin, dass das Präparat aus neutralen Calciumsalzen mehrbasischer Pflanzensäuren bestand, und zwar stimmen sie in Anbetracht dessen, dass unser natürliches Präparat nicht einheitlich sein konnte, auffallend gut auf das neutrale Calciumglykolat, welches enthält:

	C	H	Ca
%	25·3	3·2	21·05.

Die darauffolgende Fraktionierung der Substanz und Isolierung der in derselben enthaltenen Säuren bestätigte in der Tat, dass diese Medicago-Laccase zum grossen Teil aus Calciumglykolat bestand. Daneben enthält sie aber auch nicht unbeträchtliche Mengen von Calcium-

salzen anderer, zweibasischer und dreibasischer, Säuren, welche die analytischen Differenzen erklären, wie unten gezeigt wird.

Dieses Ergebnis wurde auch sehr gut bestätigt durch die Fällung des Laccasegemisches mit Silbernitrat. Die Laccase wurde partiell gelöst und der im Filtrat anwesende Teil in das Silbersalz übergeführt; da hierbei das Calciumglykolat von den schwerer löslichen Calciumsalzen befreit worden war, zeigte die Analyse des erhaltenen Silbersalzes eine befriedigende Übereinstimmung mit Silberglykolat.

Analyse	$C_2H_3O_3Ag$.	
	Berechnet	Gefunden
C %	13·11	14·3
H	1·64	1·50
Ag	59·0	59·8

Da wir nach den Resultaten und Äusserungen unserer Vorgänger die Salze höherer Oxysäuren erwarteten, etwa solcher, welche den Polysacchariden oder Dextrinen entsprechen, so bestimmten wir an demselben Laccasepräparat, welches der Analyse unterworfen worden war, die Gefrierpunktserniedrigung in Wasser und das elektrolytische Leitvermögen.

0·9865 g exsikkatortrockenes Laccasepräparat wurden in einem 50 ccm-Kölbchen mit Wasser gelöst, dessen Leitvermögen $1{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$ bei 17·5° betrug.

Die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung gegenüber reinem Wasser betrug 0·14°.

Die spezifische Leitfähigkeit wurde durch zwei voneinander ununabhängige Messungen bestimmt. Wir fanden $\varkappa_{17} = 4{\cdot}485 \,.\, 10^{-3}$.

Zum Vergleich wurden analoge Messungen am Calciumsalz der Glukonsäure, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, ausgeführt.

0·9848 g exsikkatortrockenes Calciumglukonat wurden in der gleichen Weise wie die Laccase auf 50 ccm verdünnt.

Es war:

die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{\cdot}09^0$,

die spez. Leitfähigkeit[1]) (im Mittel) $K_{17} = 2{\cdot}250 \,.\, 10^{-3}$.

Diese Zahlen deuteten also darauf hin, dass die in der Laccase enthaltenen Säuren im Mittel ein kleineres Molekulargewicht besitzen, als die Glukonsäure.

---

[1]) Berechnet man hieraus die molekulare Leitfähigkeit, so erhält man für die Verdünnung von $v = 0{\cdot}0916$ den auffallend kleinen Wert von $\Lambda_{18} = 25{\cdot}0$. Der Dissociationsgrad des Salzes beträgt nur etwa 50%. Dies ist, wie wir bald eingehender zeigen werden, charakteristisch für die Calciumsalze der Oxysäuren.

Scheidung und Isolierung der Pflanzensäuren der Medicago-Oxydase.

Da die Silbersalze der Medicago-Säuren wegen ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer Reduzierbarkeit zur Trennung der Säuren ungeeignet waren, die Calciumsalze anderseits zur fraktionierten Kristallisation zu leicht löslich sind, wurden die Calciumsalze der Laccase in die Baryumsalze übergeführt, und zwar nach folgender

Methode.

Von dem in oben beschriebener Weise dargestellten gereinigten Medicago-Präparat wurden zwei Portionen von je 6 g in je 20 g Wasser gelöst, wobei die Lösung noch opalisierte. Dieselbe wurde in der Kältemischung gut abgekühlt und mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 4 g Schwefelsäure in 10 g Wasser versetzt (etwas mehr als die berechnete Menge). Es fällt sofort Calciumsulfat aus; zur Vervollständigung der Fällung wurden 150 ccm kalten Alkohols zugefügt und alles eine Stunde in die Kältemischung gestellt. Der quantitativ gefällte Gips wurde abgesogen (Trockengewicht 5 g). Das Filtrat wurde mit Baryumcarbonat versetzt und dann auf dem Wasserbade vorsichtig eingedunstet. Nach weitgehendem Eindampfen unter stetigem Umrühren trat eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein, und die Masse nimmt durch Ausfallen der organischen Baryumsalze eine breiartige Konsistenz an. Die Masse wird im kochenden Wasserbad dreimal mit je 200 ccm Wasser ausgelaugt; man filtriert von der körnigen Masse ab und konzentriert die Filtrate in flachen Schalen, wobei bald eine charakteristische, halbkristallinische Haut auftritt. Nach Einengen auf etwa 75 ccm und Abkühlen wird das kristallinische Rohprodukt abgesogen; seine Menge betrug 3 g. Die weiter eingeengte, etwas bräunliche Mutterlauge erstarrte bei Alkoholzusatz zu einem dicken Brei von weissen Baryumsalzen, welche nach Absaugen, Waschen mit Alkohol und Abpressen 3 g wogen. Im Filtrat war noch etwa 1 g durch Alkohol nicht fällbarer Sirup.

Es wurden also im ganzen aus zweimal 6 g Calciumsalzen 12 g rohe, lösliche Baryumsalze erhalten, welche im folgenden unter der Bezeichnung *A* näher besprochen werden. Da aber nach der S. 190 erwähnten Totalanalyse aus 12 g Calciumsalzen 18 g Baryumsalze zu erwarten gewesen wären, so ist offenbar rund ein Drittel der gesamten Baryumsalze als unlöslich zusammen mit dem überschüssigen Baryumcarbonat abfiltriert worden. Die nähere Untersuchung dieser unlöslichen Salze behalten wir uns noch vor. Indessen kann schon jetzt als wahrscheinlich angegeben werden, dass ein gewisser Teil der genannten Fraktion aus Citrat bestand.

Führt man nämlich die Neutralisation der durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuren nicht mit Baryumcarbonat, sondern mit Barytlösung aus, so erhält man neben den körnig-kristallinischen löslichen Baryumsalzen auch eine unlösliche Fällung von fast gallertartigem Aussehen, ganz ähnlich derjenigen, welche man mit Zitronensäurelösungen erhält. Besonders zu suchen sind ferner in dieser Fraktion noch Weinsäure und Tartronsäure, deren Baryumsalze äusserst schwer löslich sind.

Die weitere Zerlegung des löslichen Baryumsalzgemisches A geschah durch fraktionierte Kristallisation.

Für die Hilfe bei dieser Fraktionierung der Medicago-Laccase und der Analyse der Fraktionen haben wir Frau Dr. A. Euler zu danken.

Die zuerst erhaltene schwerlösliche Fraktion liess sich durch zweimaliges Umlösen in zwei Salze aufteilen. Am wenigsten löslich war ein Salz, welches folgendes Verhalten zeigte. Seine heisse Lösung bedeckt sich beim Eindunsten mit einer gut zusammenhängenden mikrokristallinischen Haut und bildet später weiche, dünne Kristallschuppen, welche nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol nicht die harte, sandige Beschaffenheit der Tartrate und Malate besitzen. Die Schuppen lösen sich nicht merkbar in kaltem Wasser und erst langsam beim Kochen.

Analyse: 0·1544 g abgepresstes, lufttrockenes Salz verlor bei 100° 0·0182 g Wasser = 11·8% H_2O. Berechnet für $C_3H_2O_6Ba + 2\,H_2O$ $2\,H_2O$ = 11·7%. 0·1336 g bei 100° getrocknet gaben 0·1134 g $BaSO_4$ = 50% Ba.

Um die Natur dieses Baryumsalzes zu ermitteln, wurde die Säure selbst durch die genau berechnete Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die filtrierte Lösung wurde vorsichtig bei 50—60° eingedunstet, bis Sirupkonsistenz erreicht war, und hierauf mit Äther ausgezogen. Der grösste Teil löste sich in Äther ohne besondere Schwierigkeit und erstarrte nach Abdunsten des Lösungsmittels beim Reiben in der Kälte bald kristallinisch. Die stark sauer schmeckenden Kriställchen wurden bei 100° getrocknet. Im Kapillarrohr erhitzt, begannen sie erst über 110° zu erweichen und schmolzen unscharf bei 120°. Schon bei dieser Temperatur begannen sie Kohlendioxyd zu entwickeln. Bei der Elementaranalyse wurde die Kohlensäureentwicklung wenig über dieser relativ niedrigen Temperatur so lebhaft, dass die Absorption des Gases sogar im Thieleschen Apparat nicht ganz vollständig war. Die Analyse gab deshalb einen etwas zu kleinen Wert für C. Zu einer Kontrollanalyse muss erst neues Material geschaffen werden.

Analyse: 0·1690 g bei 100° getrocknete Säure gaben 0·1549 g CO_2 und 0·0459 g H_2O.

	Ber. für $C_3H_4O_6$	Gefunden
C %	26·5	25·0
H	2·94	3·0

Sowohl aus den Eigenschaften und der Zusammensetzung der freien Säure als aus dem Verhalten und der Analyse des Baryumsalzes (gefunden 50·0% Ba, berechnet für Baryummesoxalat + H_2O 50·6% Ba) kann kaum ein anderer Schluss gezogen werden, als dass die untersuchte Substanz mit Mesoxalsäure identisch ist. Besonders entscheidend ist die verhältnismässig erhebliche Löslichkeit in Äther und die leichte Zersetzlichkeit der Säure unter CO_2-Entwicklung. Durch dieses Verhalten unterscheidet sie sich z. B. deutlich von der Äpfelsäure, deren Baryumsalz sehr angenähert den gleichen Baryumgehalt besitzt.

Zur weitern Sicherstellung des gewonnenen Ergebnisses wurde das Baryumsalz der Mesoxalsäure (aus Alloxan) synthetisch dargestellt. Dasselbe verhielt sich mit unserm Salz in jeder Hinsicht identisch.

Durch diesen Befund ist die Mesoxalsäure zum erstenmal im Pflanzenreich nachgewiesen worden. Die Gegenwart dieser Säure im Pflanzenorganismus beansprucht ein bedeutendes Interesse, besonders wenn die gleichzeitige Anwesenheit von Glykolsäure im gleichen Pflanzenpräparat sich beweisen lässt. Beide Säuren sind zur Vermittlung des bei der Atmung stattfindenden Gasaustausches hervorragend geeignet.

Einerseits zersetzt sich Mesoxalsäure ungemein leicht unter Kohlensäureentwicklung und übertrifft in dieser Hinsicht sogar die Oxalsäure, anderseits liefert die Mesoxalsäure bei ihrer leicht eintretenden Zersetzung neben Kohlendioxyd Glyoxylsäure, welche als Aldehydsäure stark reduzierende Eigenschaften besitzt und also in Gegenwart eines geeigneten Katalysators Luftsauerstoff aufnimmt, indem sie in Oxalsäure übergeht.

Im schwerlöslichen Anteil war ausser Mesoxalsäure Äpfelsäure vorhanden, dessen Baryumsalz sich in rauhen Krusten am Boden des Kristallisationsgefässes ausschied. Mit den zu Gebote stehenden Mengen konnte jedoch das Salz noch nicht analysenrein erhalten werden, sondern war immer einerseits mit etwas Mesoxalat, anderseits mit dem Baryumsalz der Glykolsäure vermengt (vgl. unten). Eine umkristallisierte Quantität enthielt bei 100° getrocknet 49·33% Ba; für reines, wasserfreies Baryummalat berechnet sich 51·0%. Zur Ergänzung wird die freie Säure noch isoliert und verarbeitet.

Die leichter lösliche Baryumsalzfraktion zeichnet sich durch folgendes Verhalten aus. Sie lässt sich in der Wärme sehr weitgehend einengen, ohne kristallisierende Salze auszuscheiden, zum Unterschied

von den Salzen der zwei- und mehrbasischen Pflanzensäuren. Zuletzt erhält man eine dickflüssige Lösung mit starker Oberflächenspannung, die beim Umrühren zuerst klebrige, amorphe Salze ausscheidet. Beim Abkühlen und beim Zusatz von ein wenig Wasser vermehrt sich die Salzfällung stark und wird zugleich kristallinisch. Diese Kristallflocken lösen sich ziemlich leicht in Wasser. Nach Umkristallisieren wurde das Salz analysiert.

0·1323 g lufttrockenes Salz verlor bei 100° 0·0125 g $H_2O = 9{\cdot}45\%$. Der Rückstand gab 0·0960 g $BaSO_4$. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt also 47·2% Ba, einen Wert, welcher mit dem für Baryumglykolat berechneten (47·8%) am besten übereinstimmt. Der endgültige Beweis, dass es sich hier um Glykolat handelt, kann indessen erst durch die Isolierung der Säure selbst erbracht werden. Bis dahin äussern wir unsere Vermutung mit aller Reservation.

Die am leichtesten löslichen Baryumsalze der Mutterlauge des vorhergenannten Salzes wurden zuletzt durch Alkohol gefällt, gewaschen und bei 100° getrocknet. Auch hier stimmte die Analyse auf Baryumglykolat.

Die nähere Beschreibung der Säuren dieser leichter löslichen Baryumsalzfraktion bleibt einer folgenden Mitteilung vorbehalten. Dass sich Glyoxylsäure, wenigstens in geringen Mengen, darunter befindet, kann schon jetzt als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden.

Gleichzeitig mit der Medicago-Laccase haben wir noch andere ähnliche Oxydasen aus verschiedenen Pflanzenteilen dargestellt. Wie vorläufige Versuche, besonders mit der Oxydase aus Sedum telephium, ergeben haben, bestehen auch diese Oxydasen aus Salzen (allerdings nicht nur Calciumsalzen) von Oxysäuren.

Steht es nun einerseits fest, dass die gereinigten Laccasen vom Medicago-Typus aus Salzen ein- und mehrbasischer Oxysäuren bestehen, so ist natürlich sofort zu untersuchen, ob nicht durch den Reinigungsprozess wesentliche wirksame Teile des Präparates entfernt worden sind. Wir können sagen, dass dies nicht der Fall ist; was die Kohle absorbiert, sind einerseits Reste von dextrinartigen Stoffen, welche durch die Vorbehandlung mit Alkohol nicht vollständig entfernt worden sind, anderseits Bruchteile derjenigen Salze, welche das reine Präparat ausmachen. Man kann dies erstens dadurch zeigen, dass man die Kohle nach der Absorption auskocht und die Wirksamkeit des Extraktes misst. Zweitens aber dadurch, dass man quantitative Vergleiche zwischen der Wirkung der gereinigten und der rohen Oxydase anstellt.

Nun haben wir bereits vor etwa einem halben Jahre und ganz

unabhängig von den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung gefunden[1]), dass die neutralen Salze der aliphatischen Oxysäuren die gleichen Wirkungen ausüben wie die Medicago-Laccase. Es handelte sich darum, die Geschwindigkeit zu messen, mit welcher Sauerstoff von manganhaltigen Hydrochinonlösungen absorbiert wird. Die Versuche waren in einem Gefäss von beistehender Form, das durch einen Motor gleichförmig bewegt wurde, ausgeführt worden, und zwar mit Lösungen, welche in bezug auf Hydrochinon 0·2-norm., in bezug auf Manganacetat 0·001-äqu.-norm. waren. Die folgenden Tabellen geben die in *t* Minuten absorbierten Mengen Sauerstoff in Kubikzentimetern an.

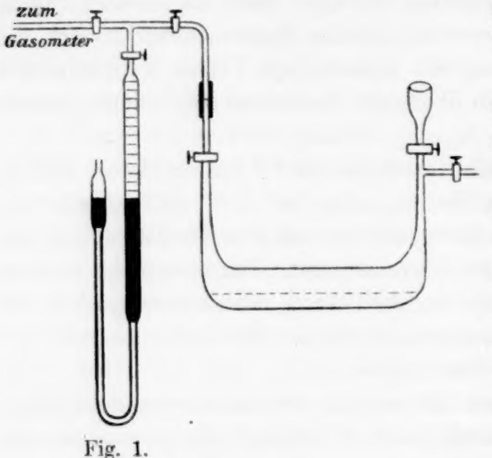


Fig. 1.

0·2-norm. Seignettesalz in 50 ccm		0·2 g Laccase in 50 ccm	
t	ccm abs. O_2	*t*	ccm abs. O_2
5	0·7	5	1·3
10	1·4	10	2·3
15	1·8	15	3·0
20	2·3	20	3·6
30	3·3	30	4·9

Im Anschluss an die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind dann diese Messungen wiederholt worden und haben zu den mit den früher erhaltenen vollständig übereinstimmenden Zahlen geführt.

Was den Verlauf der Reaktion und den Einfluss von Versuchsbedingungen betrifft, so können wir, sofern es sich um schwach alkalische Lösungen von geringer Mangankonzentration handelt, auf unsere frühere Mitteilung[2]) verweisen. Diese letztern Versuche waren angestellt worden, um uns eine sichere Unterscheidung der alkalischen Hydrochinonoxydation durch Mangan von der durch Laccasen bewirkten zu gestatten. Wir haben a. a. O. in zwei Kurventafeln die Abhängigkeit

[1]) H. Euler und Ivar Bolin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 80 (1908). Siehe das daselbst über die Ausführung der quantitativen Messungen Gesagte.

[2]) Loc. cit.

der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen des Alkalis und des Mangans angegeben und den Schluss gezogen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen, welche nur Alkali und Mangansalz enthalten, einerseits von der Konzentration des Hydrochinon-Natriumsalzes, bzw. mit der Konzentration der Ionen $^{-}OC_6H_4OH$, anderseits mit der Konzentration der Manganhydroxydionen $^{+}Mn(OH)$ abhängt. Um diese Beziehung genauer verfolgen zu können, haben wir seitdem die Dissociationskonstante des Hydrochinons gemessen[1]); sie besitzt bei 18° den Wert $1{\cdot}1 \,.\, 10^{-10}$, in Übereinstimmung mit der Grössenordnung unserer frühern Schätzung. Dagegen ist es uns noch nicht gelungen, zu einem brauchbaren Wert für die Stärke des Manganhydroxydes zu gelangen, zu dessen exakter Messung die üblichen Methoden kaum anwendbar sind, so dass also die endgültige Prüfung der Beziehung:

$$\text{Reaktionskonstante} = \text{konst.}\,[^{+}MnOH]\,[^{-}OC_6H_5OH]$$

noch aussteht. Einstweilen spricht nichts dagegen, darin den Ausdruck für den Einfluss des Alkalis zu sehen; für eine Veränderung der Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffes durch Alkali, wie sie Manchot annimmt[2]) — seine ausgedehnten Versuchsreihen beziehen sich auf stark alkalische, manganfreie Lösungen von Phenolen —, haben wir keinen Anhaltspunkt gefunden.

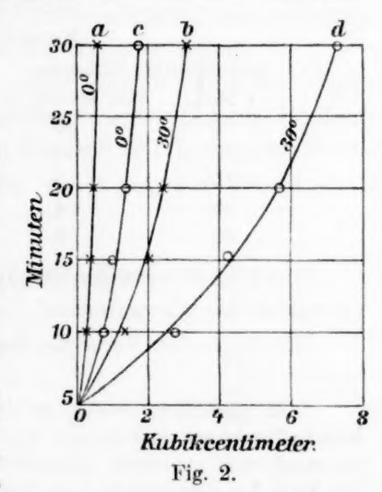


Fig. 2.

Was dann die Oxydationen in neutralen Lösungen durch Mangan und Salze von Oxysäuren betrifft, so ist zu dem früher Mitgeteilten folgendes nachzutragen:

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion geht aus den nebenstehenden Kurven hervor, und zwar beziehen sich die Kurven *c* und *d* auf Lösungen, welche in bezug auf Seignettesalz 0·2-norm., in bezug auf $Mn(Ac)_2$ 0·001-norm. waren. Bei den Versuchen *a* und *b* waren die Konzentrationen 0·001-norm. $Mn(Ac)_2$ und 0·001-norm. $NaOH$.

Der direkt beobachtete Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 30° ist, wie leicht zu ersehen, verhältnismässig klein, und wir haben deswegen davon Abstand nehmen können, unser Schüttelgefäss in einem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 71 (1909).
[2]) Über freiwillige Oxydation. Leipzig 1900.

Temperaturbad zu halten. Es sind zwei Umstände, welche dem normalen Geschwindigkeitszuwachs mit steigender Temperatur entgegenwirken; erstens die erhöhte Löslichkeit des gebildeten Chinhydrons, dessen Anwesenheit die Sauerstoffabsorption verzögert, während es bei niedrigen Temperaturen auskristallisiert; zweitens die bei höherer Temperatur geringere Löslichkeit und also verminderte Konzentration einer Reaktionskomponente, nämlich des Sauerstoffes.

Die Schüttelgeschwindigkeit muss bei den Versuchen so eingerichtet werden, dass stets die Sättigungskonzentration an Sauerstoff erhalten bleibt. Praktisch durchführbar war dies bei allen unsern Versuchen mit Laccase und Neutralsalzen. Die pro Zeiteinheit verbrauchten Sauerstoffmengen sind in diesen Fällen so gering, dass schon bei verhältnismässig geringer Schüttelgeschwindigkeit Sättigung erreicht wird, und eine weitere Steigerung der Geschwindigkeit hat dann keinen Einfluss mehr. Immerhin hielten wir die Bewegung unsers Motors ziemlich konstant auf etwa 180 Umdrehungen in der Minute[1]).

Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen geben folgende Versuche Aufschluss.

Hydrochinon: 0·33-norm.
Manganacetat: 0·033-norm.

Seignettesalz: 0·25-norm.		Seignettesalz: 0·50-norm.	
t Min.	ccm absorb. O_2	*t* Min.	ccm absorb. O_2
5	1·3	5	1·8
10	2·4	10	3·5
15	3·3	15	5·4
20	4·4	20	7·2
30	7·2	30	11·4

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt etwas langsamer als die Konzentration des Neutralsalzes.

Die folgenden Versuche betreffen die Mangankonzentration.

---

[1]) In alkalischer Lösung, wo die Reaktionsgeschwindigkeit, also der zeitliche Sauerstoffverbrauch viel grösser ist, wird bei gelindem Schütteln der verbrauchte Sauerstoff nicht quantitativ nachgeliefert, und die Schüttelgeschwindigkeit bestimmt hier stark den Gesamtverlauf der Reaktion. Den Einfluss der Diffusionsgeschwindigkeit heterogener Systeme hat Nernst [Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1907)] und Brunner im Anschluss daran experimentell behandelt. Während aber bei den Versuchen von Brunner die Rührgeschwindigkeit hauptsächlich die Diffusionsschicht verkleinert, handelt es sich im vorliegenden Fall um eine Vergrösserung der Oberfläche, durch welche der Sauerstoff diffundiert. Die Beziehung zwischen Schüttelgeschwindigkeit und Oberfläche hängt natürlich von der Form und Füllung des Apparates ab.

Hydrochinon: 0·2-norm.
Seignettesalz: 0·2-norm.

Manganacetat: 0·002-norm.		Manganacetat: 0·001-norm.	
t	ccm absorb. O_2	t	ccm absorb. O_2
5	1·5	5	1·1
10	2·9	10	2·1
15	4·4	15	2·9
20	5·5	20	3·7
30	7·7	30	5·3

Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst also auch langsamer als die Mangankonzentration. Es liegt hiernach die Annahme nahe, dass die Komplexe, welche Mangan mit Oxysäuren bildet, das katalysierende Agens ausmachen. Von den untersuchten Säuren bilden Weinsäure und Zitronensäure verhältnismässig feste komplexe Manganionen, wie durch Löslichkeit des Manganhydroxydes in alkalischen Lösungen von Tartraten und Zitronaten festgestellt werden kann. Schwächer ist die Komplexbildung bei Malaten und Glykolaten. Eine Proportionalität zwischen der Stärke der Komplexbildung und der katalysierenden Wirkung hat nicht festgestellt werden können. Von der Natur der Kationen ist die Laccasewirkung unabhängig; mehrfach wiederholte Versuche haben gezeigt, dass das Calcium keine spezifische Wirkung ausübt.

Über die katalysierende Wirkung dieser Säuren geben die folgenden Tabellen Aufschluss, welche Mittelwerte aus mehreren Kontrollversuchen angeben. Sie beziehen sich sämtlich auf Lösungen, welche in bezug auf Hydrochinon 0·2-norm., in bezug auf Manganacetat 0·001-äqu.-norm. sind.

0·4 % Natriumcitrat		0·2 g Laccase in 50 ccm	
t	ccm absorb. O_2	t	ccm absorb. O_2
5	2·9	5	1·3
10	4·7	10	2·3
15	6·6	15	3·0
20	7·6	20	3·6
30	9·4	30	4·9

0·2 g Calciumglykolat		0·2 g Calciummalat	
t	ccm absorb. O_2	t	ccm absorb. O_2
5	1·1	5	1·8
10	1·7	10	2·9
15	2·3	15	3·7
20	2·6	20	4·5
30	3·1	30	5·7

0·2 g Calciummesoxalat		0·2 g Laccase II	
t	ccm absorb. O_2	t	ccm absorb. O_2
5	2·2	5	1·3
10	3·1	10	2·2
15	4·0	15	3·0
20	4·8	20	3·55
30	5·9	30	4·9

Es muss auch hier wie in unserer frühern Mitteilung besonders betont werden, dass wir der Neutralität der Salzlösungen besondere Aufmerksamkeit gewidmet haben, insofern bei Anwendung von Phenolphtalein und von Lakmus auf schwach saure Reaktion eingestellt wurde, um mit Sicherheit jede Alkaliwirkung auszuschliessen. Je vollständiger die Neutralität erreicht ist, um so höher ist übrigens die Säureempfindlichkeit der Reaktion[1]).

Schliesslich ist hervorzuheben, dass die hier studierte Hydrochinonoxydation mit den Wirkungen, wie sie von Peroxydasen vermittelt werden, also etwa der Bläuung von Guajakonsäure in Gegenwart von Hydroperoxyd nichts zu tun hat.

Zahlreiche Pflanzensäfte üben teils direkt, teils (sofern sie stark sauer sind) erst nach der Neutralisation eine grössere oder geringere beschleunigende Wirkung auf die Oxydation des Hydrochinons aus, und bläuen gleichzeitig in Gegenwart von Hydroperoxyd Guajakonsäure. Die erste Wirkung wird durch Kochen des Saftes nicht vermindert, letztere wird durch längeres Kochen ganz aufgehoben.

Man kann nun darüber diskutieren, ob man nach den hier mitgeteilten Resultaten die Laccase als ein Enzym bezeichnen kann. Es

[1]) Bertrand hat vor kurzer Zeit (loc. cit.) Versuche darüber angestellt, in welchem Grade geringe Zusätze verschiedener Säuren die Wirkung der Rhus-Laccase beeinträchtigen. Er findet zwei Gruppen von Säuren: solche, welche schon in grosser Verdünnung die Oxydationswirkung der Laccase aufheben, und solche, welche ganz oder teilweise inaktiv sind. In bezug auf die Ursache dieser Verschiedenheit hält es Bertrand für schwer, eine definitive Antwort zu geben, findet indessen eine Beziehung zu den Neutralitätswärmen der Säuren der Art, dass diejenigen Säuren, deren Neutralitätswärme mit Natron über 12·6 Kal. beträgt, wirksam sind, während die Neutralisationswärme der unwirksamen 11·6 Kal. oder weniger beträgt. Als korrektere und einfachere Methode gibt Bertrand ferner noch die Prüfung mit Helianthin an: Säuren, welche keinen Farbenumschlag bei Helianthin hervorbringen, beeinflussen auch die Laccasewirkung nicht. In der jetzigen Sprache der physikalischen Chemie wird man diesen Befund so ausdrücken, dass diejenigen Säuren, deren Dissociationskonstante grösser ist als 10^{-7}, die Oxydation hindern, die andern nicht; da die Mangansalze der letztern sehr weitgehend hydrolysiert sein müssen, so entspricht der Befund von Bertrand auch durchaus den zu erwartenden Verhältnissen.

ist dies offenbar eine reine Definitionsfrage. Da für die Bezeichnung Enzym keine andere Bedingung existiert, als die Herkunft aus einem Organismus, und kein irgendwie bindendes Kriterium — die Wärmeempfindlichkeit kann keineswegs ein solches abgeben —, so wäre es durchaus logisch, einen Stoff, dessen Konstitution klargelegt worden ist, aus der Reihe der Enzyme auszuscheiden und einfach unter die Katalysatoren zu rechnen.

Nachdem also gezeigt ist, dass die Laccasen, bzw. Neutralsalze von Manganoxysäuren Polyphenole zu oxydieren imstande sind, muss gefragt werden, welche biologische Bedeutung derartigen Oxydationsreaktionen im Pflanzenkörper zukommen kann.

Derivate von Polyphenolen finden sich im pflanzlichen Organismus einerseits als Gerbstoffe, anderseits als Glukosidkomponenten anderer Art. Beide Körperklassen werden wenigstens gegenwärtig als Abfallstoffe betrachtet. Wenn auch eine Verbrennung derselben beobachtet worden ist[1]), so kann diesem Vorgang doch kaum eine wesentliche Bedeutung zugeschrieben werden.

Eine wichtige Rolle würden dagegen die Polyphenole spielen, wenn man sich einer von Palladin[2]) neuerdings geäusserten Ansicht anschliesst. Dieser Forscher hat zahlreiche Pflanzenextrakte gewonnen, in welchen er die Existenz von Stoffen annimmt, welche er als Atmungschromogene bezeichnet; die Gegenwart dieser Stoffe erkennt er an der Dunkelfärbung, welche Luftzutritt in den betreffenden Säften hervorruft. Da nun lebende Planzenteile imstande sind, diese dunkelgefärbten Säfte wieder zu entfärben, so sieht Palladin in den genannten Chromogenen Sauerstoffübertrager von vitaler Bedeutung, welche die Oxydation des eigentlichen Atmungsmaterials durch Luftsauerstoff vermitteln.

Man hat nun allen Grund anzunehmen, dass diese Atmungschromogene der Klasse der substituierten bzw. der Polyphenole angehören.

Wie man sich nun auch zu der erwähnten Auffassung Palladins stellt, soviel ist sicher, dass die Oxydationswirkung sich nicht auf das intakte Atmungsmaterial, Kohlehydrate und Fette beziehen kann, sondern nur auf die niedrigeren Stufen ihrer Spaltung, etwa Dioxyaceton, oder Acetaldehyd. Zufolge einer bereits vor einigen Jahren geäusserten Idee Godlewskis, welche neuerdings eine so interessante und weittragende Bestätigung durch Kostytschews experimentelle Arbeiten gefunden hat, unterliegt nämlich das gesamte zur Veratmung gelangende Kohlehydratmaterial enzymatischen Spaltungen ohne Teilnahme von

[1]) van Tieghem, Compt. rend. **65,** 1091 (1872); Gerber, Ann. Sc. Nat. Bot. 1897. [2]) Ber. d. d. bot. Ges. **26,** (1908).

Sauerstoff, welche mit den ersten Stufen der alkoholischen Hefegärung identisch sind. Erst die so entstehenden Spaltprodukte werden, falls Luftsauerstoff zu Gebote steht, wirklich oxydiert, andernfalls setzen sie sich weiter zu den Endprodukten Alkohol und Kohlensäure um.

Wenn es nun auch einerseits sichergestellt ist, dass Polyphenole durch Luftsauerstoff unter dem Einfluss von pflanzlichen Katalysatoren direkt oxydiert werden, anderseits, dass dabei entstehende Oxydationsprodukte durch Bestandteile der lebenden Pflanze wieder reduziert werden, so ist damit noch nicht bewiesen, dass die Oxydationen in Pflanzen tatsächlich durch Vermittlung von Polyphenolen bzw. Chinonen geschehen. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen, dass diejenigen Zuckerspaltprodukte, welche während der Atmung oxydiert werden, den Luftsauerstoff ohne die Vermittlung von sauerstoffübertragenden Polyphenolen binden. Diesen Punkt müssen erst weitere Untersuchungen aufklären.

Zusammenfassung.

Die zur Gruppe der Phenoloxydasen gehörenden „Laccasen“ vom Medicago-Typus konnten rein dargestellt werden und wurden als ein Gemisch von Neutralsalzen (besonders Calciumsalzen) von ein-, zwei- und dreibasischen Oxysäuren erkannt. Unter den Säuren sind nachgewiesen: Zitronensäure, Äpfelsäure, Mesoxalsäure und Glykolsäure. Die Gegenwart geringer Mengen von Glyoxylsäure wurde wahrscheinlich gemacht.

Es wurde im Anschluss an eine frühere Untersuchung der Verfasser gezeigt, dass die Neutralsalze der genannten Säuren quantitativ die gleichen Oxydationswirkungen auf Polyphenole ausüben, durch welche die Medicago-Laccase von Bertrand charakterisiert worden war.

In manganhaltigen Pflanzenteilen oder Pflanzensäften beschleunigen Laccasen, bzw. die genannten Salze die Oxydation von Polyphenolen oder deren Derivate, sofern das Medium schwach alkalisch, neutral oder sehr schwach sauer ist. In solchen Fällen können die Laccasen für gewisse biologische Oxydationen eine Rolle spielen.

Eine direkte Veratmung von Zucker und Fetten können die Laccasen, wie die Oxydasen überhaupt, nie bewirken. Zucker wird stets durch Gärungsenzyme weitgehend abgebaut, bevor Oxydation eintritt, welche dann Zwischenprodukte wie Dioxyaceton und Acetaldehyd trifft. Nur in diesem Stadium ist der Einfluss der „Atmungschromogene“ im Sinne Palladins chemisch denkbar; diese Atmungschromogene sind wahrscheinlich die intermediär oxydierten, substituierten Phenole, bzw. Polyphenole. Indessen ist betont worden, dass eine solche Auffassung noch hypothetisch ist.

The viscosity of binary mixtures at their boiling points.

By

Alexander Findlay.

(With 9 figures in text.)

Although a considerable amount of work has been done on the viscosity of mixtures[1]) comparatively few generalisations of importance have been obtained. In some cases, it was found, the viscosity of a mixture differs but little from that calculated according to the mixture formula, whereas in other cases, more especially when one of the constituents of the mixture contains the hydroxyl group, marked deviations from the mixture law were obtained. In such cases, the viscosity-composition curve frequently showed a maximum or minimum point. This maximum or minimum point, however, did not always occur at the same value of the composition, but was found to alter with the temperature at which the viscosity was determined, as in the case of the maxima or minima of boiling point curves. The influence of temperature on the viscosity curve is also shown very clearly in the case of ether and chloroform investigated by Thorpe and Rodger (loc. cit.). On setting out to investigate the connection between the viscosity of a mixture and the amounts and viscosities of the constituents, the difficulty is immediately met with of deciding the temperature at which the determinations of viscosity should be carried out.

Hitherto, determinations of the viscosity of binary mixtures have been carried out at one temperature throughout a given series of mixtures, but it was thought that possibly greater regularity, or less deviation from the calculated values, would be obtained if the viscosity of mixtures of two given constituents were determined at the tempe-

---

[1]) More especially by Wijkander, Wied. Beiblätter, 1878, **8**, 3; Traube, Berichte, 1886, **19**, 871; Linebarger, Amer. Journ. Sci., 1896, **2**, 331; Thorpe and Rodger, Trans. Chem. Soc. 1897, **71**, 360; A. E. Dunstan, Trans. Chem. Soc. 1904, **85**, 817; 1905, **87**, 11; 1907, **91**, 83; Jones and Veazey, Amer. Chem. Journ. 1907, **37**, 405.

rature of the boiling point of the respective mixtures. A few experiments in this direction have now been carried out, and the results obtained are communicated here.

Apparatus and method.

The viscosimeter employed was essentially of the Ostwald form, and is represented in fig. 1. It differs from the ordinary pattern of viscosimeter in that the two limbs of the apparatus can be separated, the left-hand tube being fitted into the neck of B by means of a ground in joint. This joint is protected by a layer of mercury contained in the cup formed by the expansion of the neck of B.. To prevent, or diminish, evaporation from the surface of the liquid in A and B during the progress of an experiment, a quantity of the pure liquid or mixture under investigation was placed in the bulbs I and II. This apparatus proved itself perfectly satisfactory, it being found that constant values for the time of outflow could be obtained at temperatures in the neighbourhood of the boiling points of the liquids, even when the experiment lasted over a period of 20—30 minutes.

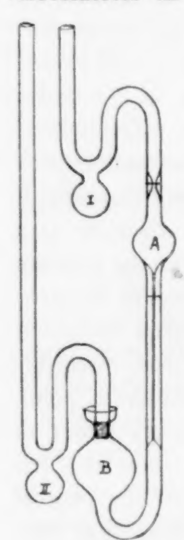


Fig. 1.

A number of preliminary experiments were first carried out in which the viscosimeter was suspended in a flask in the vapour of the boiling liquid. Manipulative difficulties, however, were met with which, while not insuperable, led to this method being abandoned. Thus, in order to eliminate errors introduced by changes of atmospheric pressure, it would have been necessary to regulate the pressure under which the liquids were made to boil. Moreover, the method has the great disadvantage that it requires rather large quantities of liquid. It was accordingly decided to revert to the use of a water thermostat, the temperature of which was always regulated so as to be exactly 1^0 ($\pm 0{\cdot}1^0$) below the boiling point under a pressure of 760 mm Hg, of the pure liquid or mixture being investigated. The densities of the liquids at the same temperature, referred to water at 4^0, were also determined.

After being filled, the viscosimeter was placed in the thermostat and allowed to acquire the temperature of the bath. By means of a rubber tube attached to the left-hand limb of the apparatus, liquid was blown up through the capillary tube until it rose above the constriction

in the tube above the bulb *A*. The time of flow between the two marks was then determined by means of a stop-watch reading to 0·2 second.

Material employed.

Benzene. The benzene employed was Kahlbaum's pure benzene. It was dried over sodium and distilled.

Carbon tetrachloride. Kahlbaum's pure tetrachloride, dried over calcium chloride and distilled before use.

Ethyl alcohol. Kahlbaum's absolute alcohol. At first this was merely distilled, but in the later experiments it was treated with calcium shavings before being re-distilled.

Acetone. Kahlbaum's bisulphite acetone was first dried over calcium chloride and then distilled.

Chloroform. The chloroform, Kahlbaum's Ph. G., was shaken several times with water and then allowed to stand over calcium chloride in the dark for several days. It was then distilled and the constant boiling fraction was again treated with calcium chloride and redistilled.

Methyl alcohol. Kahlbaum's methyl alcohol was allowed to stand over calcium oxide and then distilled.

Viscosity determinations.

1. Benzene and carbone tetrachloride.

The boiling points of mixtures of these two substances under a pressure of 760 mm *Hg* have been determined by F. A. H. Schreinemakers[1]). From these numbers a curve was constructed from which the boiling points of the mixtures given below were read off. The curve (Fig. 2) shows that the boiling points of all mixtures lie between those of the pure constituents. This curve is in harmony also with the vapour pressure curve obtained by J. von Zawidski[2]). The values of the viscosity are given in the following table.

p. c. CCl_4 by weight	temp.	density$^{t^0}_{4^0}$	time of flow (secs.)	time of flow × density	absolute viscosity ($\eta \times 10^3$)
0	79·3°	0·8150	112·5	91·7	3·17
26·6	77·6	0·9272	107·7	99·9	3·46
46·2	76·7	1·0305	105·1	108·3	3·75
53·9	76·4	1·0785	103·4	111·5	3·86
77·2	75·8	1·2514	98·5	123·2	4·26
89·1	75·5	1·3630	97·8	133·3	4·61
100	75·4	1·4848	96·8	143·7	4·97

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **47**, 445 (1903); cf. Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 995.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 169 (1900).

For the purpose of obtaining the absolute values of the viscosity, the time of outflow for benzene at 25° was determined and found equal to 192·6 secs. The density was found to be $d_{4^0}^{25^0} = 0·8735$; whence, time × density = 168·2. Putting this equal to the absolute value of

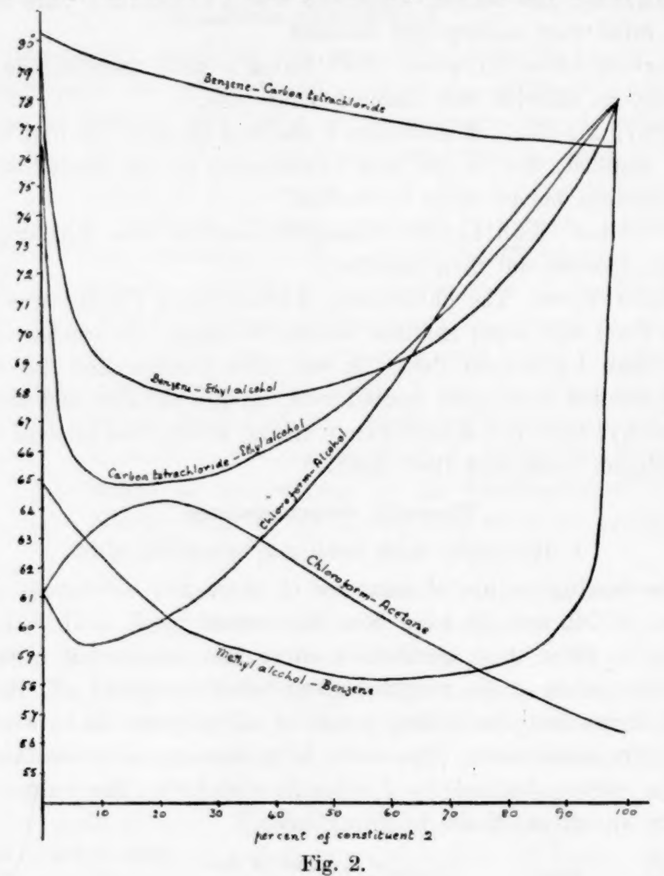


Fig. 2.

the viscosity of benzene at 25°, viz. 0·005822, the numbers given in the above table were obtained. The number found in this way for pure carbon tetrachloride agrees well with the value 0·00496 calculated from the measurements of Thorpe and Rodger[1]).

2. Benzene and ethyl alcohol.

Unlike the curve for mixture of benzene and carbon tetrachloride, the boiling point curve for benzene and ethyl alcohol shows a deep

[1]) Phil. Trans. A. **185**, 397 (1894).

minimum for the mixture containing about 32 per cent of alcohol by weight. This mixture boils about 10° below the boiling point of the pure constituents. The boiling point curve (Fig. 2) was constructed from the determinations made by Schreinemakers[1]). The following values of the viscosity were obtained.

p. c. C_2H_5OH by weight	temp.	density$^{t^0}_{4^0}$	time of flow (secs.)	time of flow × density	absolute viscosity ($\eta \times 10^3$)
0	79·3°	0·8150	112·5	91·7	3·17
1·30	74·8	0·8179	115·4	94·4	3·27
4·30	70·6	0·8191	117·7	96·4	3·34
6·90	69·2	0·8182	118·5	97·0	3·36
15·20	67·4	0 8123	121·3	98·5	3·41
22·4	66·9	0·8066	123·1	99·3	3·44
37·3	66·8	0·7950	131·1	104·2	3·61
47·4	67·1	0·7869	138·4	108·9	3·77
70·3	69·1	0·7680	156·5	120 2	4·16
88·0	72·7	0·7519	168·1	126·4	4·38
100	77·1	0·7390	172·8	127·7	4·42

Taking the value of the product time × density in the case of benzene as corresponding to the absolute viscosity 0·00317, the value obtained for pure alcohol is somewhat lower than that calculated from the determinations of Thorpe and Rodger[2]), viz. $4{\cdot}51 \times 10^3$. The difference is, however, not great, and is immaterial for our present purpose.

3. Acetone and chloroform.

The boiling points of mixtures of acetone and chloroform have been determined by Thayer[3]) under pressures of 735·5 — 736·4 mm *Hg*. For pure acetone the boiling point was found to be 55·38°, and for pure chloroform 60·39°. As the boiling points of these two substances under 760 mm, are 56·4° and 61·2° respectively, the values of the boiling points obtained by Thayer were multiplied by 56·4/55·38 = 1·019, in the case of acetone, and by 61·2/60·39 = 1·014, in the case of chloroform. In the case of the mixtures, the boiling points were multiplied by a factor lying between 1·019 and 1·014 according to the precentage composition of the mixture. The values thus obtained were then plotted, the curve, which exhibits a maximum, being shown in Fig. 2. The viscositiy values are as follows.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 452 (1903).

[2]) Phil. Trans. A, **185**, 397 (1894).

[3]) Journ. Phys. Chem **3**, 36 (1899).

p. c. Acetone by weight	temp.	density $^{t^0}_{4^0}$	time of flow (secs.)	time of flow × density	absolute viscosity ($\eta \times 10^3$) I	II
0	60·2°	1·4107	81·7	115·3	3·99	3·898
6·79	62·0	1·3290	84·5	112·3	3·89	3·80
12·20	62·8	1·2710	85·3	108·4	3·75	3·67
27·4	63·0	1·1315	88·1	99·6	3·45	3·37
36·1	62·1	1·0667	88·7	94·7	3·28	3·20
53·5	60·0	0·9565	89·5	85·6	2·96	2·89
59·6	59·2	0·9239	90·0	83·1	2·88	2·81
68·7	58·2	0·8786	89·7	78·8	2·73	2·66
80·4	57·1	0·8261	92·3	76·3	2·64	2·58
100	55·4	0·7514	93·6	70·3	2·43	2·38

The values of the viscosity in the above table under heading I are obtained from the calibration of the viscosimeter with benzene (p. 206). The values for the viscosity of pure chloroform and acetone so obtained do not, however, agree with the values calculated from the determinations of Thorpe and Rodger (loc. cit). We therefore took as the standard, the value $3{\cdot}898 \times 10^{-3}$ for the absolute viscosity of chloroform at 60·2°. In this way the numbers under II. were obtained. The value for the viscosity of acetone then agrees well with that calculated from Thorpe and Rodger's determinations, viz. $2{\cdot}35 \times 10^{-3}$ at 55°.

4. Benzene and methyl alcohol.

As in the case of benzene and ethyl alcohol so also in that of benzene and methyl alcohol, the boiling point curve exhibits a minimum, which, however, is much flatter than in the former case, on account of the small difference of temperature between the minimum point and the boiling point of benzene. The values of the boiling points of mixtures of benzene and methyl alcohol were determined by Haywood[1]), and are represented in the curve in Fig. 2. The values of the viscosity are as follows.

p. c. Benzene by weight	temp.	density $^{t^0}_{4^0}$	time of flow (secs.)	time of flow × density	absolute viscosity ($\eta \times 10^3$)
0	63·7°	0·7503	125·6	94·2	3·26
18·14	59·9	0·7691	130·4	100·3	3·47
31·60	58·2	0·7801	131·2	102·4	3·54
41·60	57·6	0·7886	131·7	103·9	3·59

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 994 (1899).

p. c. Benzene by weight	temp.	density $^{t^0}_{4^0}$	time of flow (secs)	time of flow × density	absolute viscosity ($\eta \times 10^3$)
50·1	57·4°	0·7954	130·5	103·8	3·59
63·3	57·2	0·8055	129·4	104·3	3·61
70·4	57·3	0·8122	128·1	104·0	3·60
78·5	57·6	0·8189	127·8	104·7	3·62
90·4	59·0	0·8269	126·6	104·7	3·62
91·9	59·6	0·8276	125·4	103·8	3·59
100	79·3	0·8150	112·5	91·7	3·17

The value found above for the viscosity of methyl alcohol at 63·7°, is rather lower than that calculated from the determinations of Thorpe and Rodger (loc. cit.) viz. $3{\cdot}355 \times 10^{-3}$.

5. Chloroform and ethyl alcohol.

The boiling points of mixtures of chloroform and ethyl alcohol have been determined by Thayer[1]) under a pressure of 744·2 mm *Hg*. These boiling points have been calculated for a pressure of 760 mm, in the manner given on p. 207 for acetone and chloroform, taking 78·1° as the boiling point of alcohol and 61·2° as the boiling point of chloroform. The curve exhibits a minimum at about 7 per cent of alcohol (Fig. 2). The values obtained for the viscosity are given in the following table.

p. c. Alcohol by weight	temp.	density $^{t^0}_{4^0}$	time of flow (secs.)	time of flow × density	absolute viscosity ($\eta \times 10^3$)
0	60·2°	1·4098	81·7	115·3	3·99
5·78	58·5	1·3414	85·7	114·7	4·00
10·05	58·4	1·2966	89·8	116·1	4·04
10·91	58·5	1·2879	90·4	116·5	4·06
24·02	59·8	1·1725	107·8	126·4	4·40
35·28	61·5	1·0769	118·9	128·1	4·46
44·7	63·5	1·0119	131·4	133·0	4·62
56·1	66·4	0·9423	143·0	134·7	4·68
68·8	69·8	0·8733	153·9	134·4	4·67
83·6	73·4	0·8045	163·2	131·3	4·57
100	77·1	0·7390	172·8	126·9	4·42

6. Carbon tetrachloride and ethyl alcohol.

The boiling points of mixtures of carbon tetrachloride and ethyl alcohol were determined by Haywood[2]) under pressures of 768 —

[1]) Journ. Phys. Chem. **3**, 36 (1899).
[2]) Journ. Phys. Chem. **3**, 319 (1899).

769 mm *Hg*. They were recalculated to a pressure of 760 mm (Fig. 2). The viscosities are as follows.

p. c. Alcohol by weight	temp.	density $\frac{t^0}{4^0}$	time of flow (secs.)	time of flow × density	absolute viscosity ($\eta \times 10^3$)
0	75·6°	1·4838	96·6	143·4	4·99
4·58	65·1	1·4345	103·8	148·9	5·18
6·71	64·5	1·4069	106·5	149·8	5·21
9·65	64·0	1·3693	109·1	149·3	5·20
20·96	63·8	1·2417	122·7	152·4	5·30
30·2	64·2	1·1539	132·0	152·4	5·30
36·6	64·8	1·0990	137·6	151·3	5·26
58·8	67·7	0·9414	155·6	146·5	5·10
73·0	70·5	0·8618	163·4	140·9	4·90
100	77·1	0·7390	172·8	126·9	4·42

Discussion.

The results both of previous investigations and of the present investigation show that in no case is the viscosity of a mixture quite coincident in value with the viscosity as calculated by the mixture formula, although in certain cases, as in the case of benzene and carbon tetrachloride, the deviations are only slight. It is therefore evident that no simple formula can be obtained, especially in those cases where the deviations exhibit a maximum or minimum value, which will express the connection between viscosity and composition. Some time ago, C. H. Lees[1]) pointed out that in those cases where no maximum or minimum is found, the viscosity of mixtures could be calculated with very considerable accuracy by means of the formula $\eta^n = v_1\eta^n{}_1 + v_2\eta^n{}_2$ where v_1 and v_2 are the number of cubic centimetres of the constituents contained in 1 ccm of the mixture, and n is a constant which varies from liquid to liquid. This formula I have also found to give very concordant results with mixtures of benzene and carbon tetrachloride when the value of n is — 0·45. I have, however, not made much use of this formula, on account of the limited nature of its application.

With a view, however, to determine the deviations of the experimental values of the viscosity from those calculated according to the mixture law, I have calculated for all the mixtures the value of the viscosity according to the formula $\frac{1}{\eta} = \frac{v_1}{\eta_1} + \frac{v_2}{\eta_2}$. In this formula η_1 and η_2 refer to the viscosity of the constituents at the temperature of

[1]) Phil. Mag. [VI], 1, 128 (1901).

the experiment, the values being obtained from the determinations of Thorpe and Rodger (loc. cit.). The values of v_1 and v_2 were obtained from known determinations of the density. The results obtained are given in the following tables, and are represented graphically in the curves, Fig. 3—8. In all these figures the dotted curve represents the calculated, the full drawn curve the observed values. The values given under η observed are read from the smoothed curve.

1. Benzene and carbon tetrachloride.

p. c. CCl_4 by weight	p. c. CCl_4 by vol.	temp.	d_4^t C_6H_6	d_4^t CCl_4	d_4^t mixture	$\eta_1 \times 10^3$	$\eta_2 \times 10^3$	$\eta \times 10^3$ obs.	$\eta \times 10^3$ calc.
0	0	79·3°	0·8150	—	—	3·19	—	3·17	—
26·6	16·7	77·6	0·8166	1·479	0·9272	3·25	4·85	3·46	3·44
46·2	32·1	76·7	0·8176	1·483	1·0305	3·28	4·89	3·72	3·67
53·9	39·2	76·4	0·8179	1·484	1·0785	3·29	4·91	3·83	3·78
77·2	65·1	75·8	0·8185	1·486	1·2514	3·31	4·94	4·28	4·22
89·1	81·7	75·5	0·8187	1·487	1·3630	3·32	4·95	4·60	4·54
100	100	75·4	—	1·485	—	—	4·96	4·97	—

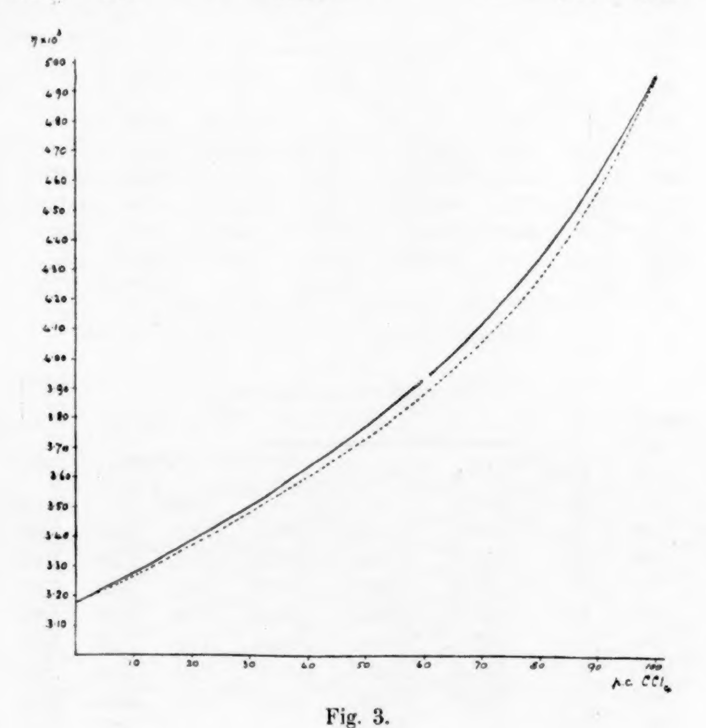


Fig. 3.

2. Benzene and ethyl alcohol.

p. c. Alcohol by weight	p. c. Alcohol by vol.	temp.	$d_{4^0}^{t^0}$ C_6H_6	$d_{4^0}^{t^0}$ C_2H_5OH	$d_{4^0}^{t^0}$ mixture	$\eta_1 \times 10^3$	$\eta_2 \times 10^3$	$\eta \times 10^3$ obs.	$\eta \times 10^3$ calc.
0	0	79·3°	0·8150	—	—	3·19	—	3·17	—
1·30	1·43	74·8	0·8195	0·7426	0·8179	3·34	4·680	3·27	3·35
4·30	4·72	70·6	0·8239	0·7467	0·8191	3·485	5·00	3·34	3·54
6·90	7·55	69·2	0·8254	0·7480	0·8182	3·54	5·12	3·36	3·63
15·2	16·47	67·35	0·8275	0·7499	0·8123	3·605	5·27	3·41	3·80
22·4	24·07	66·9	0·8280	0·7503	0·8066	3·620	5·31	3·44	3·92
37·25	39·46	66·75	0·8282	0·7504	0·7950	3·63	5·32	3·61	4·15
47·4	49·71	67·05	0·8278	0·7501	0·7869	3·62	5·30	3·77	4·30
70·3	72·11	69·1	0·8255	0·7482	0·7680	3·54	5·13	4·16	4·56
88·0	88·84	72·7	0·8216	0·7447	0·7519	3·41	4·84	4·38	4·63
100	100	77·1	—	0·7405	—	—	4·51	4·42	—

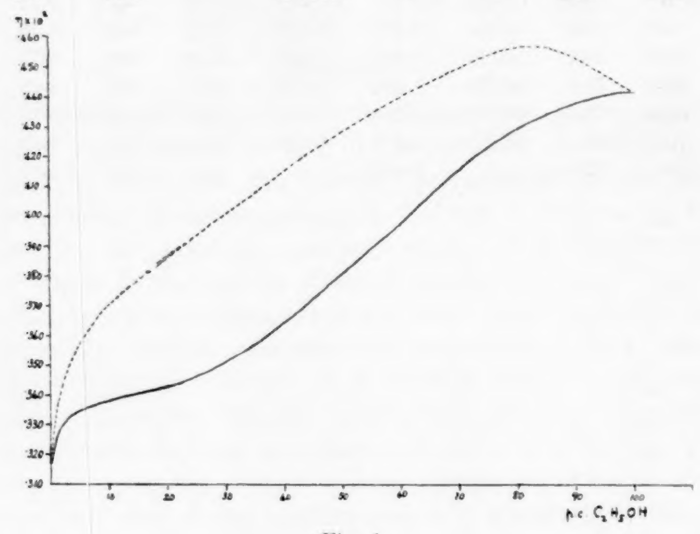


Fig. 4.

3. Chloroform and acetone.

p. c. Acetone by weight	p. c. Acetone by vol.	temp.	d_4^t $CHCl_3$	d_4^t $(CH_3)_2CO$	d_4^t mixture	$\eta_1 \times 10^3$	$\eta_2 \times 10^3$	$\eta \times 10^3$ obs.	$\eta \times 10^3$ calc.
0	0	60·2°	1·4107	—	—	3·898	—	3·898	—
6·79	12·1	62·0	1·4072	0·7432	1·3290	3·84	2·22	3·80	3·53
12·20	20·9	62·8	1·4056	0·7424	1·2710	3·82	2·22	3·67	3·32
27·4	41·8	63·0	1·4053	0·7422	1·1315	3·81	2·23	3·37	2·93
36·1	51·8	62·1	1·4070	0·7432	1·0667	3·84	2·22	3·20	2·79
53·5	68·6	60·0	1·4111	0·7456	0·9565	3·90	2·26	2·89	2·60
68·7	80·7	58·2	1·4145	0·7477	0·8786	3·96	2·29	2·66	2·50
80·4	88·7	57·1	1·4166	0.7492	0·8261	4·00	2·31	2·58	2·43
100	100	55·4	—	0·7514	—	—	2·35	2·38	—

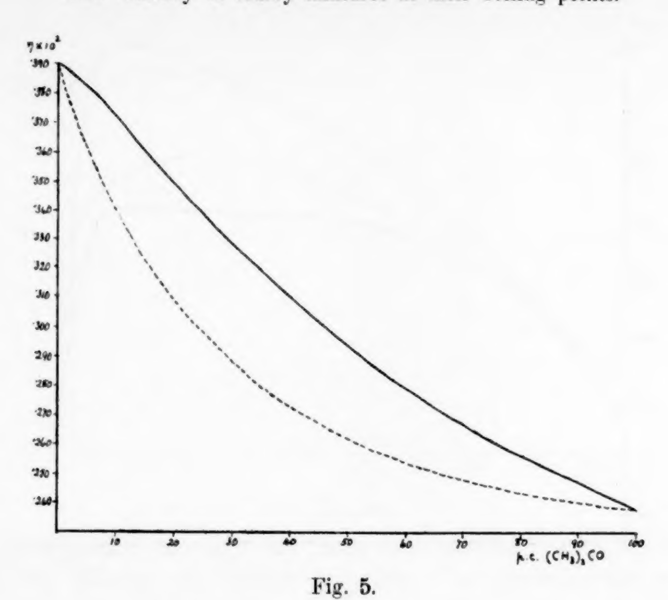


Fig. 5.

4. Methyl alcohol and benzene.

p. c. Benzene by weight	by vol.	temp.	d_4^t CH_3OH	C_6H_6	mixture	η_1 $\times 10^3$	η_2	$\eta \times 10^3$ obs.	calc.
0	0	63·7°	0·7503	—	—	3·35	—	—	—
18·14	16·7	59·9	0·7527	0·8357	0·7691	3·50	3·90	3·47	3·56
31·6	29·4	58·2	0·7537	0·8378	0·7801	3·58	3·98	3·55	3·69
50·1	47·5	57·4	0.7543	0·8387	0·7954	3·61	4·02	3·59	3·79
78·5	76·7	57·6	0·7541	0·8384	0·8189	3·60	4·01	3·62	3·90
91·9	90·9	59·6	0·7529	0·8363	0·8276	3·52	3·92	3·59	3·88
100	100	79·3	—	0·8150	—	—	3·19	—	—

5. Chloroform and ethyl alcohol.

p. c. Alcohol by weight	by vol.	temp.	d_4^t $CHCl_3$	C_2H_5OH	Mixture	η_1 $\times 10^3$	η_2	$\eta \times 10^3$ obs.	calc.
0	0	60·2°	1·4098	—	—	3·897	—	—	—
5·0	8·91	58·5	1·4140	0·7585	1·3511	3·95	6·04	3·99	4·08
10·05	17·2	58·5	1·4140	0·7585	1·2966	3·951	6·04	4·04	4·20
24·02	37·2	59·8	1·4114	0·7572	1·1725	3·91	5·93	4·31	4·48
35·28	50·3	61·5	1·4082	0·7556	1·0769	3·86	5·77	4·51	4·63
44·7	60·0	63·5	1·4043	0·7536	1·0119	3·80	5·60	4·62	4·71
56·1	70·4	66·4	1·3987	0·7508	0·9423	3·71	5·35	4·69	4·73
63·8	80·4	69·8	1·3921	0·7474	0·8733	3·61	5·07	4·68	4·71
83·6	90·4	73·4	1·3851	0·7440	0·8045	3·50	4·78	4·57	4·71
100	100	77·1	—	0·7397	—	—	4·51	—	—

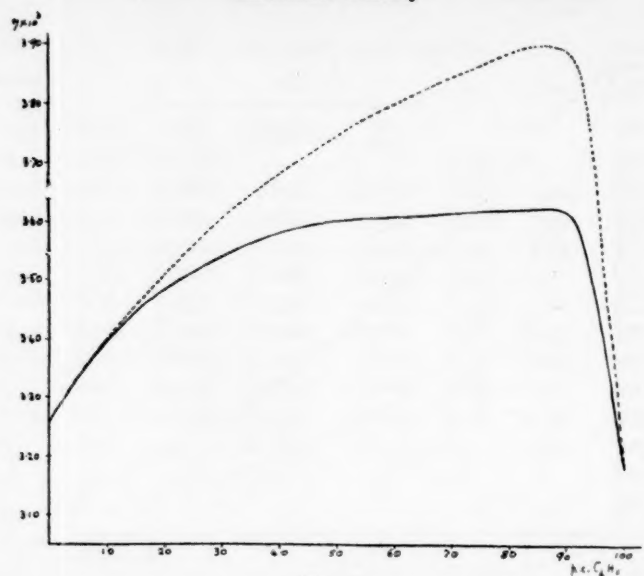


Fig. 6.

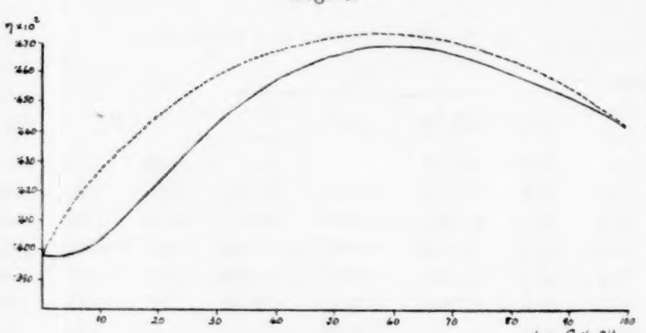


Fig. 7.

6. Carbon tetrachloride and ethyl alcohol.

p. c. Alcohol by weight	p. c. Alcohol by vol.	temp.	d_4^t CCl_4	d_4^t C_2H_5OH	d_4^t mixture	η_1 $\times 10^3$	η_2 $\times 10^3$	$\eta \times 10^3$ obs.	$\eta \times 10^3$ calc.
0	0	75·6°	1·484	—	—	—	—	—	—
4·58	8·74	65·1	1·504	0·7520	1·435	5·52	5·46	5·18	5·51
6·71	12·54	64.5	1·5065	0·7526	1·407	5·56	5·51	5·21	5·55
9·65	17·54	64·0	1·5065	0·7530	1·369	5·59	5·55	5·24	5·58
20·96	34·6	63·8	1·507	0·7533	1·242	5·60	5·57	5·31	5·59
30·2	46·3	64·2	1·506	0·7529	1·154	5·57	5·54	5·30	5·55
36·6	53·5	64·8	1·505	0·7523	1·099	5·54	5·49	5·26	5·51
58·8	73·8	67·7	1·499	0·7495	0·9414	5·37	5·24	5·09	5·27
73·0	84·5	70·5	1·494	0·7443	0·8618	5·22	5·01	4·90	5·04
100	100	77·1	—	0·7404	0·7397	—	—	—	—

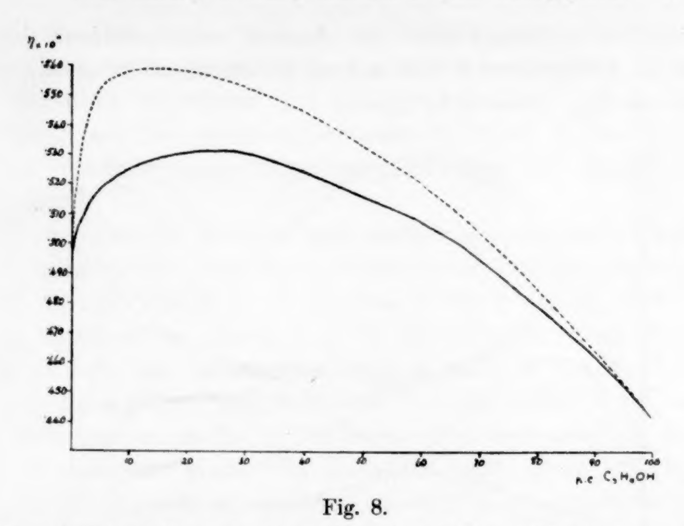


Fig. 8.

On glancing through the foregoing tables, it will be seen that except in the case of benzene and carbon tetrachloride and of chloroform and acetone, the observed values of the viscosity are lower than those calculated by the mixture formula. So far, therefore, we see that even when the viscosities are determined at the boiling points of the liquids, there is obtained a behaviour similar to that which has been observed when the viscosities are all determined at a single temperature[1]). Further, when we come to examine the extent of the deviations of the observed from the calculated values, we find that these are not markedly less when the viscosities are determined at the boiling points than when they are determined at constant temperature, in those cases where comparison is possible. These deviations have been plotted in Fig. 9. In connection with these curves of deviation, it will of course be evident that there must always be a maximum deviation since the observed and calculated values of the viscosity of the pure constituents are made to coincide. It is, however, of interest to note what is the extent of the deviation, and at what composition it occurs. In Fig. 9, the deviations in the case of benzene and carbon tetrachloride have not been shown. The observed values are, however, greater than those calculated according to the mixture formula (see Fig. 3). The differences are, however, comparatively small, amounting in maximo to about 1·5 per cent. It was found by Thorpe and Rodger[2]) that when the viscosities are

[1]) Compare Linebarger, loc. cit., and Thorpe and Rodger, Trans. Chem. Soc. **71**, 360 (1897).

[2]) Trans. Chem. Soc. **71**, 360 (1897).

determined at one temperature the observed values are less than the calculated. The greatest deviation from the calculated values was about the same as that obtained by me.

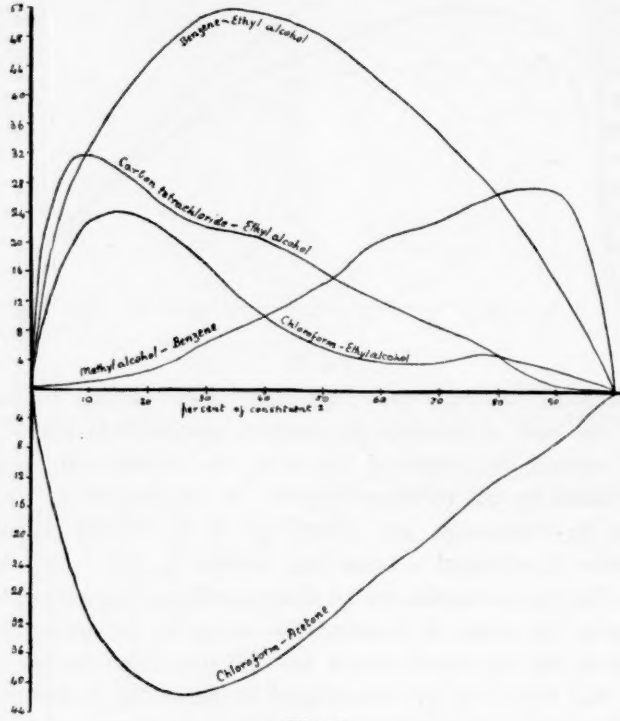


Fig. 9.

In the case of benzene and ethyl alcohol, the maximum deviation amounts to about 13 per cent, in the case of a mixture containing about 35 per cent of alcohol. The viscosities of mixtures of these substances have also been determined by A. E. Dunstan (loc. cit.), who found that at 25° the viscosity curve exhibited a minimum in the case of the mixture containing about 6 per cent of alcohol. Although such a mixture has the minimum viscosity, the deviation of the observed from the calculated viscosity is not a maximum at this point. This maximum deviation is found in the case of a mixture containing about 25—30 per cent of alcohol, and amounts to about 13 per cent of the viscosity value. This deviation is therefore about the same as that found by me, and the composition of the mixture exhibiting the maximum deviation from the calculated value is not greatly different.

In the case of the other pairs of liquids examined by me, comparison with other investigations has not been possible. In the case of acetone and chloroform, the observed viscosity is greater than the calculated; and the maximum deviation is found in the case of the mixture containing about 20 per cent of acetone, and amounts to about 12 per cent.

In the case of benzene and methyl alcohol, ethyl alcohol and carbon tetrachloride, and ethyl alcohol and chloroform, the deviations amount in each case to 6—7 per cent of the viscosity values.

In much of the recent work on the viscosity of liquid mixtures, stress has been laid on the occurrence of maxima or minima of viscosity, and these points have been held to be indicative of the formation of definite compounds having the composition represented by the maximum or minimum point. On the other hand, some investigators[1]), have attributed points of maximum viscosity to the occurrence of dissociation. Although the assumption of association appears to be the more plausible, if any such explanation is to be assumed at all, it does not seem that any quite definite decision can be made on the subject at present. But whether a maximum point is due to association or to dissociation, one thing can at least be assumed, namely, that it is not due to the formation of a compound of the composition represented by the maximum point. Such an interpretation of a maximum point in the curve of properties of an homogeneous system has long been understood to be erroneous in the case of the boiling point curves, and the arguments which were valid in the case of boiling points can also be used in the case of viscosities.

Of greater importance is, however, the relation between the composition and the position of maximum deviation from the calculated value, for it is this that gives an indication of the magnitude of the interaction, of whatever nature it may be, which produces deviation from the ordinary law of mixtures. Further investigation of such deviations in the case of different physical properties may be expected to throw some light on the reason of the deviations themselves.

---

[1]) Cf. Jones and Veazey, Amer. Chem. Journ. **37**, 405 (1907).

Chemical Department, University of Birmingham.

Über die Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen mit Benutzung des Platinwiderstandsthermometers[1].

Von

Emil Fischer und **Franz Wrede.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

Bei den Bestimmungen von Verbrennungswärmen organischer Verbindungen, die wir vor drei Jahren mitteilten[2], wurde eine Berthelotsche Bombe nebst Kalorimeter benutzt, die auf elektrischem Wege geeicht war; mithin wurden die Verbrennungswärmen auch in elektrischen Einheiten erhalten.

Die Grundeichung unseres Apparates war von den HH. W. Jaeger und von Steinwehr in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg ausgeführt worden mit einer Genauigkeit, die von ihnen auf 2 Promille des Wertes geschätzt wurde. Da die Ungenauigkeit der Messungen zum erheblichen Teil durch die Verwendung eines Quecksilberthermometers veranlasst war, so lag der Gedanke nahe, dieses durch ein elektrisches Thermometer zu ersetzen. Das ist von den HH. Jaeger und von Steinwehr bei der neuen Grundeichung unseres Kalorimeters geschehen.

Durch diese Massregel und andere kleine Veränderungen am System, wie z. B. erhebliche Vermehrung der Wassermenge, ist es ihnen gelungen, den Fehler des Eichungswertes so weit herabzusetzen, dass er nach einer an uns gerichteten Privatmitteilung sicher nicht mehr als 0·5 Promille beträgt.

Wir haben nun mit demselben Instrument und unter den gleichen Bedingungen einige Verbrennungswärmen bestimmt und glauben, auch hier, insbesondere durch die bessere thermometrische Messung, eine grössere Genauigkeit erzielt zu haben, als dies früher möglich war. Denn bei Substanzen, die gut verbrennen, betrug die Abweichung vom Mittel bei 1° Temperaturerhöhung nicht mehr als 0·5 Promille.

---

[1]) Sitzgsber. Berl. Akad. d. Wiss. **24,** 129 (1908).

[2]) Sitzgsber. Berl. Akad. d. Wiss. **20,** 687 (1904).

Wir haben die verbesserte Methode benutzt, um für einige Substanzen, besonders für Rohrzucker und Benzoesäure, die Verbrennungswärme möglichst genau festzustellen, damit sie als Grundwert für die Eichung anderer Bomben benutzt werden kann.

Entsprechend der Grundeichung unseres Kalorimeters sind alle Werte für die Verbrennungswärmen in Kilowattsekunden bestimmt, und nur diese dürfen als Originalwerte betrachtet werden. Zum Vergleich mit andern Verbrennungswärmen, die in Kalorien ausgedrückt sind, haben wir allerdings eine Umrechnung vorgenommen, bei der eine Kilowattsekunde gleich 0·2390 Kalorien gesetzt wurde.

Wir bemerken jedoch ausdrücklich, dass diese umgerechneten Werte alle Fehler enthalten, die in der Bestimmung des Verhältnisses von Wattsekunde zur Kalorie liegen, und dass auch die Änderung der spez. Wärme des Wassers mit der Temperatur zurzeit nicht genau genug bekannt ist. Der von uns angenommene Wert von 0·2390 scheint am genauesten für die Temperatur 15° zuzutreffen.

Wie aus der später gegebenen Tabelle hervorgeht, liegen unsere eigenen Bestimmungen alle zwischen 15 und 20°. Für die Messungen selbst waren diese Temperaturunterschiede gleichgültig, da unser Kalorimeter nach den Beobachtungen der HH. Jaeger und von Steinwehr keinen Temperaturkoeffizienten zeigte.

Beschreibung des Apparates. Als Kalorimeter benutzten wir das übliche, den Chemikern wohlbekannte Modell. Die Berthelotsche Bombe war in der von Kröker angegebenen Weise modifiziert und von Peters (Berlin) geliefert. Sie hatte einen Inhalt von 275 ccm und ihr Innenraum war vollständig mit Platin in einer Stärke von 0·3 mm von Heraeus (Hanau) ausgekleidet[1]). Das zylindrische Messinggefäss, in dem sich die Bombe und das Platinthermometer befinden, hatte 15 cm Durchmesser und 26 cm Höhe. Das Gewicht desselben betrug 723 g, mit der Wasserfüllung 4450 g — gewogen in Luft. Die Menge des Wassers war so gross gewählt, dass die Polklemmen der Bombe sich etwa $2^1/_2$ cm unterhalb der Oberfläche befanden.

[1]) Die HH. T. W. Richards, L. J. Henderson und H. L. Frevert haben bei der von ihnen gebrauchten Bombe den zur Dichtung verwendeten Bleiring mit einer Blattgoldschicht überzogen, um seine Oxydation zu verhindern [s. Proc. of the Am. Acad. (21) **42**, 576]. Wir haben diese Massregel bei unserem Apparat nicht angewendet, weil der Bleiring höchstens zu $^1/_2$ mm Breite für den Sauerstoff freiliegt. Er überzieht sich bei den Versuchen wohl mit einer ganz dünnen Oxydschicht, die aber als Schutz gegen die fortschreitende Oxydation bleibt, so dass wir die Wärmemenge, die bei der einmaligen Verbrennung entsteht, für so gering halten können, dass sie für uns nicht in Betracht kommt.

Zum Rühren des Wassers glaubten wir anfangs dem Quirlrührer, den erst Berthelot und später Louguinine beschrieben haben, den Vorzug geben zu müssen, weil bei seiner Anwendung keine mit Wasser benetzten Teile aus der Flüssigkeit herausgehoben werden. Um die Wärmeleitung noch möglichst zu verringern, hatte der von uns benutzte Quirlrührer als Stiel eine starke Hartgummistange, die ungefähr 1 cm unter dem Wasserspiegel mit dem eigentlichen aus Metall gefertigten Rührer in Verbindung stand. Die Geschwindigkeit des Motors wurde so reguliert, dass der Rührer ungefähr 45 Touren (Hin- und Herdrehung) in der Minute machte.

Im Verlauf unserer Untersuchungen sind wir aber zu der Überzeugung gekommen, dass die Rühranordnung nicht ausreichend ist, um eine thermisch ganz gleichmässige Mischung des Wassers herbeizuführen. Dass die HH. Berthelot und Louguinine mit diesem Rührer zufrieden gewesen sind, erklärt sich vielleicht aus dem Umstande, dass sie die Temperatur mit dem Quecksilberthermometer gemessen haben, dessen Leistungsfähigkeit zur Entdeckung des Fehlers nicht mehr ausreichte.

Übrigens hat Langbein schon vor längerer Zeit angegeben[1]), dass der Quirlrührer vor dem Ringrührer keinen Vorteil bietet.

Unsere Erfahrungen wurden bestätigt durch die Versuche der HH. Jaeger und von Steinwehr, welche die Temperatur des Wassers im Kalorimeter an verschiedenen Stellen mit einem Thermoelement prüften und bei Anwendung des Quirlrührers grössere Unterschiede beobachteten. Sie fanden, dass insbesondere die kleine Wasserschicht unterhalb der Bombe nicht genügend mit dem übrigen durchgerührt wird. Wir sind deshalb zu der ältern Rührvorrichtung, dem vertikal auf und ab gehenden Ringrührer zurückgekehrt.

Das übliche, auch von Stohmann gebrauchte Modell des Ringrührers, wie es von Hugershoff (Leipzig) und andern deutschen Firmen geliefert wird, wurde noch durch Hinzufügen von zwei weitern Ringplatten verstärkt, um die von uns verwendete grössere Wassermasse genügend bewältigen zu können.

Allerdings entsteht bei dieser Rührvorrichtung ein kleiner Fehler, worauf auch Berthelot und Louguinine[2]) hingewiesen haben, dadurch, dass ein Stück der Messingstangen, die den Rührer halten, beim Auf- und Abgehen benetzt in die Luft über dem Kalorimeter eintritt.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 489 (1896). Vgl. auch ebenda Heft 49—50 (1900).

[2]) W. Louguinine, Hauptmethoden der Bestimmung der Verbrennungswärme, Berlin 1897, S. 6.

Aber dieser Fehler wird eliminiert, weil er in den Temperaturgang des Apparates während der Messung eingeht und folglich jedesmal bestimmt wird.

Jedenfalls zeigen sowohl die Messungen der Eichung wie unsere Bestimmungen eine erheblich bessere innere Übereinstimmung bei Anwendung dieses Ringrührers, dessen Tourenzahl wir auf 45 pro Minute (jede Tour eine Auf- und Abbewegung) normierten.

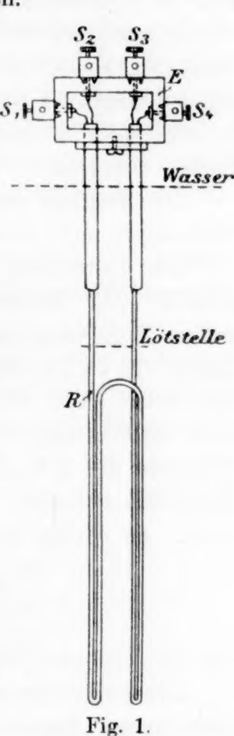


Fig. 1.

Wie oben angegeben, betrug die Wassermenge in unserm Kalorimeter 3727 g, mithin fast drei- bis fünfmal soviel, als die meisten Autoren früher angewandt haben. Dadurch wird allerdings die Temperaturerhöhung bei der Verbrennung entsprechend kleiner; da aber anderseits die Temperaturmessung durch das Platinthermometer ausserordentlich viel genauer ist, so überwiegen die Vorteile, welche die Anwendung der grossen Wassermenge hat. Wir rechnen dahin einerseits die geringe Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur, die bei den später angeführten Verbrennungsbestimmungen 0·9 bis 1·6° betrug, und anderseits den Umstand, dass die Bombe sich ganz in Wasser befindet.

Das von uns benutzte Platinwiderstandsthermometer war dasselbe, das die HH. Jaeger und von Steinwehr bei der Eichung der Bombe benutzten. Seine Konstruktion, Empfindlichkeit, Zuverlässigkeit und Eichung ist von diesen Herren eingehend geschildert worden[1]), ebenso wie die Vorrichtung zum Messen des Widerstandes.

[1]) I. W. Jaeger und H. von Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. Verhandl. d. d. Physik. Ges. **5**, 50 (1903). — II. Dieselben, Erhöhung der kalorimetrischen Messgenauigkeit durch Anwendung von Platinthermometern. Ebenda **5**, 353 (1903). — III. Dieselben, Beitrag zur kalorimetrischen Messung von Verbrennungswärmen. Zeitschr. f. physik. Chemie [2] **53**, 153 (1905). — IV. Dieselben, Bemerkung zu einer Veröffentlichung der HH. Richards, Henderson und Forbes. Ebenda [4] **54**, 428 (1906). — V. Dieselben, Anwendung des Platinthermometers bei kalorimetrischen Messungen. Zeitschr. f. Instrumentenkunde **8**, 237 (1906). — VI. Dieselben, Eichung eines Berthelotschen Verbrennungskalorimeters in elektrischen Einheiten mittels des Platinthermometers. Ann. d. Physik [4] **21**, 23 (1906). — VII. W. Jaeger, Über die Empfindlichkeit des Platinwiderstandsthermometers. Zeitschr. f. Instrumentenkunde **9**, 278 (1906).

Zur leichtern Orientierung wollen wir hier folgende kurze Angaben darüber machen:

Das Platinwiderstandsthermometer (siehe Fig. 1) bestand aus einem Drahte von reinstem Platin der Firma Heraeus (Hanau) von 0·1 mm Stärke und ungefähr 35 cm Länge. Dieser war, mit einem Seidenfaden umsponnen und mit Schellack bestrichen, isoliert in ein Messingkapillarrohr *R* eingezogen. An beiden Enden waren je zwei isolierte Kupferdrähte angelötet, die aus der Kapillare herausragten und an vier Klemmschrauben s_1—s_4 des Ebonitkopfes *E*, der die Enden des Rohres verschloss, angelötet waren. Die Lötstellen von Platin und Kupfer lagen so tief, dass sie sich während der Messungen im Wasser des Kalorimeters befanden.

Die Trägheit des Instrumentes war so gering, dass sie bei unsern Messungen nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Das Instrument war von den HH. Jaeger und von Steinwehr geeicht. Zur Kontrolle haben wir dann in längern Zwischenräumen seinen Fundamentalabstand wiederholt bestimmt. An den folgenden Tagen: 1., 2., 21., 24. November 1904; 4. Januar 1905; 23. März 1905; 15. Januar 1906; 22. Mai 1906 und 7. Januar 1907 wurde dazu mehrmals der Widerstand abwechselnd in Eis und in Wasserdampf gemessen. Nachdem die anfänglich starken Depressionserscheinungen durch einen Heizstrom reduziert worden waren, blieb der Fundamentalabstand konstant. Es betrug im Mittel:

W_{100°	9·5737 Ohm
W_{0°	6·8984 „
$W_{100^\circ} - W_{0^\circ}$	2·6753 Ohm (deprimiert).

Die Abweichungen der einzelnen Messungen waren im allgemeinen sehr gering, immer aber viel kleiner, als es für die angestrebte Genauigkeit von 0·0001° für eine Temperaturdifferenz von 1° von Belang sein könnte.

Ausserdem war zur Eichung des Instrumentes die Abweichung der Widerstandskurve zwischen 0 und 100° von der Geraden durch Vergleich mit den Angaben eines geprüften Quecksilberthermometers bei 25° und 40° bestimmt. Danach ergab sich als Widerstand für eine bestimmte Temperatur *u* der Wert:

$$\left.\begin{aligned} W_{u^\circ} &= W_{0^\circ\,(\text{depr.})}(1 + \alpha u + \beta u^2), \\ \text{worin:}\quad \alpha &= 3{\cdot}94 \,.\, 10^{-3} \text{ und } \beta = -0{\cdot}623 \,.\, 10^{-6} \end{aligned}\right\}. \qquad (1)$$

Übrigens ist die genaue Eichung des Thermometers für die Bestimmung der Verbrennungswärmen nicht von wesentlichem Belang,

weil durch die Benutzung desselben Instrumentes bei der elektrischen Eichung und bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen etwaige Fehler herausfallen.

Messapparate: Für die Widerstandsmessung waren ausser einem sehr empfindlichen Differentialgalvanometer[1]) mehrere Stöpselwiderstände, ferner ein Manganinwiderstand von 8 Ohm, der direkt mit dem Platinwiderstand verglichen wurde, und endlich ein leicht verstellbarer, grosser variabler Widerstand erforderlich. Da gewöhnliche Schleifkontaktwiderstände nicht die nötige Präzision geben, und das Arbeiten mit Stöpselwiderständen wegen der Unzuverlässigkeit der Kontakte bei so schnellem Umstöpseln, wie es hier nötig wäre, Unzuträglichkeiten im Gefolge hat, so benutzten wir für den letztgenannten Widerstand nach dem Beispiel der HH. Jaeger und von Steinwehr einen Kompensationsapparat von Wolff (Berlin).

Messung: Wie bei den ältern Messungen mit dem Quecksilberthermometer können auch bei den Bestimmungen mit dem Widerstandsthermometer drei Perioden unterschieden werden: 1. der Vorversuch, während dessen der gleichmässige Gang der Temperatur beobachtet wird, 2. der Hauptversuch, der mit der Einleitung der Verbrennung beginnt und bis zum Wiedereintritt eines gleichmässigen Temperaturganges ausgedehnt wird, und 3. der Nachversuch, der zur genauern Beobachtung dieses letztern Ganges dient. Die von uns gewählten Zeiten sind:

1. 10 bis 15 Minuten,
2. 5 („ 10) „ und
3. (10 „) 15 „ .

Ein ganz gleichmässiger Gang tritt gewöhnlich erst sechs bis acht Minuten nach der Zündung wieder ein.

Um aber „Strahlungskorrektionen", d. h. „Korrektionen für den Wärmeaustausch mit der Umgebung", von vergleichbarer Grössenordnung für eine Reihe von Versuchen zu erhalten, empfiehlt es sich, regelmässig dieselbe Zeitdauer für den „Hauptversuch" anzunehmen: wir haben daher immer die sechste Minute als Beginn des Nachversuches gewählt und die zugehörige Temperatur aus dem nachfolgenden Gang rekonstruiert. Die sehr kleine Differenz zwischen dieser und der abgelesenen Temperatur geht in die „Strahlungskorrektion" ein.

Wie schon oben erwähnt, beruht die Widerstandsmessung bei unsern Versuchen auf einer Vergleichung des Thermometers T (siehe Fig. 2)

[1]) Kugelpanzergalvanometer nach Dubois-Rubens von Siemens & Halske mit Differentialschaltung der Spulen.

mittels eines Differentialgalvanometers G mit einem festen Widerstand, dessen Wert durch genau bestimmte Nebenschlüsse abgeändert wird: in unserm Fall liegt parallel zu der 8-Ohm-Manganinbüchse — in Paraffinöl — ein Stöpselrheostat (w) von 100 bis 130 Ohm, sowie der genannte Kompensationsapparat (N), dessen Gesamtwert 15000 Ohm beträgt. Von diesen beiden Nebenschlüssen wird der erstere (w) so gewählt, dass er für den jeweiligen Versuch unverändert bestehen bleiben kann, d. h. dass der Bereich des Kompensationsapparates für die gesamte Widerstandsänderung ausreicht.

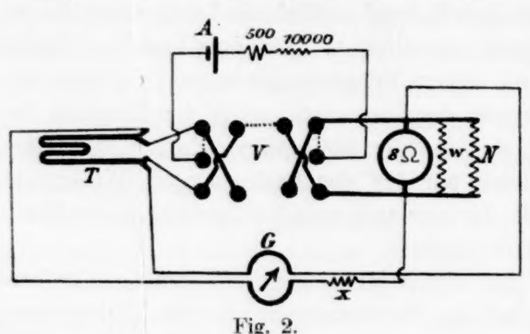


Fig. 2.

Für die spätere Rechnung ist es bequem, für w nur drei oder vier verschiedene Werte, also etwa 100, 110, 120 oder 130 Ohm zu nehmen.

Für die Schaltung hat sich die von Kohlrausch angegebene Methode des übergreifenden Nebenschlusses als die geeignetste erwiesen. Ausser dem hierfür notwendigen Stromverzweiger V[1]) war noch ein einfacher Kommutator in den Messstromkreis eingeschaltet, der in der Skizze nicht angegeben ist.

Zum Regulieren des Messstromes, der von dem einzelligen Akkumulator A geliefert wurde, diente ein Stöpselrheostat. Während für die Messung der Gänge 500 Ohm eingeschaltet waren, wurde zum gröbern Einstellen sowie zum Ablesen der Temperaturkurve des Hauptversuches der Widerstand um 5000 oder 10000 Ohm verstärkt: hierdurch werden die Ausschläge des Galvanometers und entsprechend die Empfindlichkeit der Messungen auf das nötige Mass reduziert.

Eine Differenz zwischen der Widerstandsgleichheitslage des Galvanometers und der Nullpunktsstellung des stromlosen Instrumentes beruht auf der Ungleichheit der Wicklungen und Leitungen und wird beseitigt, indem man in den stärkern Stromzweig einen Widerstand (x) ein-

[1]) Der Stromverzweiger V besteht aus den zehn in der Figur angedeuteten Quecksilbernäpfen, von denen acht paarweise fest miteinander verbunden sind, und einer Wippe, deren Umlegen die Verbindungen so abändert, dass die an der Figur durch punktierte Linien angegebenen Stromzweige symmetrisch auf die untere Hälfte entfallen.

schaltet, der so abgeglichen wird, dass der Ausschlag beim Kommutieren Null wird.

Der Verlauf eines Versuches lässt sich nunmehr folgendermassen darstellen:

Nach Vorbereitung des Kalorimeters lässt man das Rührwerk etwa 10 Minuten arbeiten. Darauf wird, zunächst mit dem schwachen Strom, ein ungefährer Ausgleich der Widerstände und der Galvanometerkreise vorgenommen. Nunmehr beginnt, unter Einschalten des stärkern Messstromes, die Ablesung des Vorversuches: da es bei einigermassen schneller Temperaturänderung auch mit den Kurbeln des Kompensationsapparates nicht möglich wäre, zu einem bestimmten Zeitpunkt den jeweiligen Widerstand zu fixieren, so lesen wir die Zeit ab, zu der die Differenz der Ausschläge des Galvanometers beim Umlegen des Stromverzweigers für einen vorher eingestellten Widerstand N den Wert Null erreicht. Den Widerstand N wählt man dann so, dass er in etwa 1 bis 2 Minuten erreicht wird, so dass also alle 1 bis 2 Minuten wenigstens eine Ablesung stattfinden kann.

Nach 10 bis 15 Minuten schwächt man den Messstrom ab und leitet — unter Ablesen der Zeit — die Verbrennung ein. Bei einiger Übung kann man leicht die dem schnellen Anstieg der Temperatur entsprechenden Widerstände mittels der grossen Kurbeln des Kompensationsapparates rechtzeitig einstellen, um die zugehörigen Zeiten durch Kommutieren fixieren zu können. Schon nach 1 bis $1^1/_2$ Minuten werden die Ausschläge meist so klein, dass man wieder den stärkern Messstrom einschalten kann. Der Verlust, den man in dieser kurzen Zeit an Stromwärme aus dem Thermometer erleidet, ist unmessbar klein.

Von nun an werden, wie im Vorversuch, durch Voreinstellen des Widerstandes — nunmehr meist Verkleinern! — und Ablesen der Zeiten unter Kommutieren noch etwa 20 bis 25 Minuten Messungen vorgenommen.

Berechnung. Für die Berechnung der Temperaturen usw. aus den so gemessenen Widerständen können wir an dieser Stelle nur kurz die allgemeinen Methoden und die nötigsten Formeln angeben. Bezüglich der Einzelheiten und der theoretischen Begründung müssen wir auf die betreffenden Ausführungen der HH. Jaeger und von Steinwehr[1]) verweisen.

Aus der Formel (1) S. 222 lässt sich für die Temperaturerhöhung U die Gleichung ableiten:

[1]) Siehe die Anmerkung auf S. 221.

$$U = \underbrace{\left[\frac{100}{W_{100} - W_0} \cdot \frac{1 + \frac{2\beta}{\alpha} \cdot 50}{1 + \frac{2\beta}{\alpha} \cdot u}\right]}_{B} \cdot \frac{\frac{1}{W_1} - \frac{1}{W_2}}{\frac{1}{W_1 \, . \, W_2}} \, . \qquad (2)$$

In dieser Formel bezeichnen W_1 und W_2 die Widerstände zu Beginn und zu Ende des Hauptversuches. Für den in der Klammer stehenden Ausdruck B, der nur die eine variable Grösse u enthält, wurde die folgende Tabelle aufgestellt, die von Grad zu Grad innerhalb des für unsere Messungen wichtigen Temperaturintervalles die Werte von B und dessen Logarithmen enthält.

u	lg B	B	u	lg B	B
10	1·567086	36·9055	19	1·568332	37·011
13	7501	941	20	8470	023
14	7640	9525	21	8608	034
15	7780	964	22	8746	046
16	7918	976	23	8885	058
17	8056	988	24	9023	070
18	8194	9995	25	9161	082

Durch Interpolation erhält man aus dieser Tabelle B und log B für die jeweilige Temperatur u.

Zur Berechnung von U ist der reziproke Wert der Widerstände W_1 und W_2 erforderlich. Bezeichnet man die Widerstände im Kompensationsapparat zu Beginn und zu Ende des Hauptversuches mit N_1 bzw. N_2, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{W_1} &= \frac{1}{8} + \frac{1}{w_1} + \frac{1}{N_1} \quad \text{und} \\ \frac{1}{W_2} &= \frac{1}{8} + \frac{1}{w} + \frac{1}{N_2} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Die Werte $\frac{1}{N_1}$ und $\frac{1}{N_2}$ erhält man auf folgende Weise: die Reziproken der gemessenen Widerstände aus dem Kompensationsapparat im Vor- und Nachversuch werden als Abszissen mit den Zeitablesungen als Ordinaten graphisch dargestellt. Eine Gerade, die durch die so erhaltenen Punkte gelegt werden kann, ergibt dann sehr genau den reziproken Wert des Widerstandes N zu Beginn und zu Ende des Hauptversuches. Gleichzeitig bestimmt diese Gerade die Änderung des reziproken Widerstandes pro Minute, d. h. $\frac{d\frac{1}{N_1}}{dt}$ und $\frac{d\frac{1}{N_2}}{dt}$. Diese Werte

sind für die Berechnung der Temperaturgänge $\frac{du_1}{dt}$ und $\frac{du_2}{dt}$ und der „Strahlungskorrektion“ nötig, denn es ist:

$$\left.\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= -B\cdot\frac{\frac{d\frac{1}{N_1}}{dt}}{\left(\frac{1}{W_1}\right)^2} \text{ und} \\ \frac{du_2}{dt} &= -B\cdot\frac{\frac{d\frac{1}{N_2}}{dt}}{\left(\frac{1}{W_2}\right)^2} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

und die Korrektion für den Wärmeaustausch:

$$u' = a\int_{t_1}^{t_2}(u_1 - u_0)\,dt. \tag{5}$$

Hierin ist die Abkühlungskonstante des Kalorimeters:

$$a = -\left(\frac{du_2}{dt} - \frac{du_1}{dt}\right) : U \tag{6}$$

und das Temperaturmittel der Umgebung:

$$u_0 = \frac{u_1 + u_2}{2} + \frac{\frac{du_1}{dt} + \frac{du_2}{dt}}{2a}. \tag{7}$$

Es bleibt dann nur das Integral, das aus der Kurve zu berechnen ist, die durch den Temperaturgang während des Hauptversuches beschrieben wird. Auch diese Kurve wird graphisch dargestellt, und zwar aus den in Temperaturgrade umgerechneten Widerständen, die während des Hauptversuches abgelesen waren. Diese Umrechnung lässt sich, da an dieser Stelle eine Genauigkeit von 0·005° vollkommen ausreichend ist, sehr vereinfachen. Zu dem Zweck wurde für die vier vorkommenden Hauptwiderstände: 8 || 100, 8 || 110, 8 || 120 und 8 || 130 Ohm je eine Kurve konstruiert, die für einen bestimmten reziproken Widerstand $\frac{1}{N}$ direkt die zugehörige Temperatur abzulesen gestattete. Diese Konstruktion wurde in der Weise ausgeführt, dass für die vollen Temperaturgrade von 13 bis 24° nach der Formel (1) unter Einsetzen der genannten Hauptwiderstände die betreffenden reziproken Nebenschlüsse $\frac{1}{N}$ errechnet und diese als Ordinaten mit den Temperaturen als Abszissen aufgetragen wurden. Die zu je einem Hauptwiderstand

gehörigen Punkte wurden dann durch eine Kurve, die übrigens sehr nahe eine Gerade ist, verbunden.

Um nun die Temperaturen des Hauptversuches zu erhalten, wurden die reziproken Werte der gemessenen Widerstände N gebildet und aus der betreffenden Kurve die zugehörige Temperatur abgelesen. Die so erreichte Genauigkeit war hinreichend, wenn der Massstab für die Konstruktion der Kurven so gewählt wurde, dass auf 1° 10 cm und auf das Intervall von $\frac{1}{N} = 0{\cdot}001$ bis $\frac{1}{N} = 0{\cdot}002$ etwa 20 cm entfielen.

Beispiel einer Versuchsberechnung. Im folgenden geben wir als Beispiel den vollständigen Versuch Nr. 4 für Benzoesäure aus der weiter unten folgenden Tabelle mit sämtlichen Daten und der Berechnung an:

1. Beobachtungsdaten: Kalorimeter + Wasser = 4450 g (unkorr.)
   15. Mai 1906. Tourenzahl des Rührers: 45—46 pro Minute
   Zimmertemperatur: 19·8—20·0°
   Manteltemperatur: 18·6—18·7°
   Temp. d. Ölbades d. Ohmbüchse: 18·0—18·1°
   Füllung der Bombe: 46 Atm. (korr.) 0·5 ccm H_2O
   50 mm Eisendraht
   Substanz: 0·70004 g Benzoesäure.

Widerstandsmessungen		w	N	$\frac{1}{N} \cdot 10^7$	Zeitablesung
Vorversuch	8	110	634·4	15763	0′00″
			4·7	755$_5$	1 45
			5·0	748	3 45
			5·3	740$_5$	6 10
	↓	↓	5·6	733	8 35
	.	.	5·8	728	9 40
	gezündet bei				10 00
Hauptversuch	.	.	650	15385	10
	.	.	790	12658	25
	.	.	970	10309	11 20
	.	.	967	341	13 —
	.	.	66·5	347	14 30
Nachversuch	.	.	66·0	352	15 45
	.	.	65·5	357$_5$	16 50
	.	.	65·0	363	17 50
	.	.	64·0	373$_5$	20 35
	.	.	63·0	384	23 15
	.	.	62·0	395	26 10
	.	.	61·0	406	29 —
	.	.	960·5	10411	30 15

Titration der entstandenen Salpetersäure 0·0420 K. W. S.
Verbrennungswärme des Eisendrahtes 0·0473 „
0·0893 K. W. S.

2. Berechnung: Die Werte $\frac{1}{N}$ werden, mit den Zeitablesungen als Abszissen, in der Art der Figg. 3 und 4 aufgetragen, und zwar für 0 — 10′ für den Vorversuch und für 15 — 30′ für den Nachversuch (siehe Figg. 3 und 4).

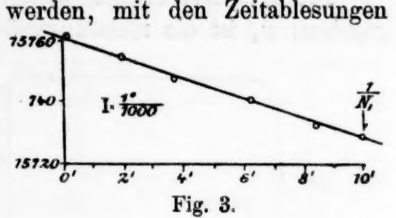


Fig. 3.

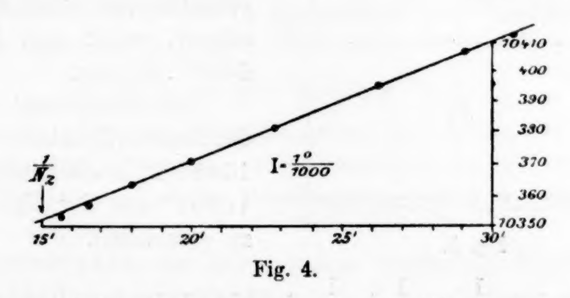


Fig. 4.

Durch die so erhaltenen Punkte wird nun je eine gerade Linie gezogen, die den Gang der reziproken Widerstandsänderung pro Minute, d. i. $\frac{d\frac{1}{N_1}}{dt} = -3{\cdot}32\,.\,10^{-7}$ und $\frac{d\frac{1}{N_2}}{dt} = +3{\cdot}90\,.\,10^{-7}$, von kleinen Ablesefehlern befreit, ergeben. Ebenso werden durch diese Geraden die Widerstände zu Anfang und zu Ende des Hauptversuches, also zu den Zeiten 10 und 15′, bestimmt. Wir erhalten so:

$$\frac{1}{N_1} = 15728{\cdot}2\,.\,10^{-7} \text{ und } \frac{1}{N_2} = 10351{\cdot}5\,.\,10^{-7}.$$

Für den Hauptversuch lesen wir aus der oben S. 227 besprochenen Kurve (8 ‖ 110) die folgenden Temperaturen ab:

Zeit	$\frac{1}{N}\,.\,10^7$	Grad	
10′00″	15728·2	17·444	$= u_1$
10	15385	515	
25	12658	18·062	
11 20	10309	540	
13 00	341	534	
14 30	347	530	
15 00	10351·5	18·529	$= u_2$

Danach ist $u_2 - u_1 = 1{\cdot}085^0$ und $\frac{u_1 + u_2}{2} = 17{\cdot}987^0$.

Die Temperaturkurve für den Hauptversuch ist in Fig. 5 wiedergegeben: u_0 ist die rechnungsmässig (s. u.) ermittelte Temperatur der Umgebung und F_2 und F_1 die Teile der in der Zeit 10 — 15′ umschriebenen Fläche. Durch Ausmessen oder indem man das betreffende Stück der Figur ausschneidet und durch Wägung bestimmt, erhält man $F_1 + F_3 = 5{\cdot}003^0$. Minuten.

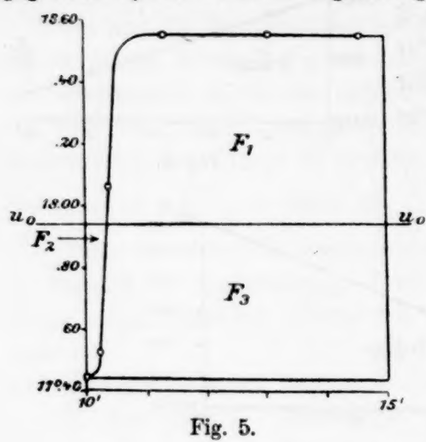


Fig. 5.

Zur Berechnung von U nach der Formel (2) haben wir $\log B = 1{\cdot}568192$ für die Mitteltemperatur $17{\cdot}987^0$ aus der Tabelle S. 226 zu entnehmen.

$$\text{Ferner ist: } \frac{1}{W_1} = \frac{1}{8} + \frac{1}{110} + 15728{\cdot}2\,.\,10^{-7} = 0{\cdot}13566373$$

$$\text{und: } \frac{1}{W_2} = \frac{1}{8} + \frac{1}{110} + 10351{\cdot}5\,.\,10^{-7} = \underline{0{\cdot}13512606,}$$

$$\text{also: } \frac{1}{W_1} - \frac{1}{W_2} = \qquad 0{\cdot}00053767.$$

Dann ist, nach (2), der unkorrigierte Wert von $U = 1{\cdot}08519^0$. (Für $u_2 - u_1$ war oben, angenähert, gefunden worden $1{\cdot}085^0$.)

Diese gemessene Temperaturerhöhung U muss nun korrigiert werden wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung während des Hauptversuches:

$$\text{Nach (4) ist } \frac{du_1}{dt} = +\,0{\cdot}0006675$$

$$\text{und } \frac{du_2}{dt} = -\,0{\cdot}000791.$$

Ferner berechnet sich nach (6), $a = 0{\cdot}001343$, und nach (7) $u_0 = 17{\cdot}987^0 - 0{\cdot}0462^0 = 17{\cdot}941^0$. Dann ist $u_0 - u_1 = 0{\cdot}497^0$.

Nach (5) war die Korrektion $u' = a\int_{t_1}^{t_2}(u_1 - u_0)\,dt$, oder, nach der Bezeichnung in Fig. 5: $u' = a\,.(F_1 - F_2)$.

Setzt man nun für $(F_1 - F_2)$ nach Fig. 5: $(F_1 + F_3) - (F_2 + F_3)$, worin $(F_1 + F_3) = 5{\cdot}003^0$. Min. bekannt (siehe oben) und $(F_2 + F_3) = 5$ Min.. $(u_0 - u_1)$ oder $= 2{\cdot}485^0$. Min., so erhält man:

$$u' = a\,.(5{\cdot}003 - 2{\cdot}485) = 0{\cdot}001343\,.\,2{\cdot}518 = +\,0{\cdot}00338^0.$$

Der korrigierte Wert von U ist demnach $1{\cdot}08519^0 + 0{\cdot}00338^0 = 1{\cdot}08857^0$.

Der Wasserwert des Apparates (s. u.) ist 17·110 K. W. S. pro 1° Temperaturerhöhung. In unserem Fall entspricht also U korr. einer entwickelten Gesamtenergie von:

17·110 K. W. S. . 1·08857 =	18·6254 K. W. S.,
von denen für Eisenoxyd und Salpetersäure abgehen:	0·0893 „
Es bleiben demnach für 0·70004 g Benzoesäure	18·5361 K. W. S.

Hieraus berechnen sich für:

1 g Benzoesäure: 26·479 K. W. S.[1]).

Resultate. Im nachfolgenden geben wir als Auszug aus einer längern Reihe von Versuchen nur die Resultate, die bei der Verbrennung des Rohrzuckers und der Benzoesäure erhalten wurden, und bemerken dazu folgendes:

Der Rohrzucker war aus reinstem käuflichen Material durch zehnmaliges Auflösen in wenig Wasser und Abscheidung mit Alkohol gereinigt. Die Proben 1 und 2 waren bei 105° unter gewöhnlichem Druck, Nr. 3 und 4 bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd im Vakuum, endlich 5 und 6 über Phosphorpentoxyd bei 100° im Vakuum getrocknet. Das feine Pulver wurde aus einem Wägeröhrchen in den Verbrennungstiegel übergeführt.

Die Benzoesäure war aus Harn dargestellt, mehrmals im Vakuum destilliert und dann noch über Phosphorpentoxyd wochenlang getrocknet. Sie wurde zu Pastillen gepresst und diese im Verbrennungstiegel abgewogen.

Bei den bisherigen thermochemischen Untersuchungen ist, soweit es sich aus der uns zugänglichen Literatur ersehen lässt, keine Reduktion der abgewogenen Substanzmenge auf den luftleeren Raum vorgenommen worden. Bei der Genauigkeit der Verbrennungswerte, die wir anstrebten, war aber diese Massregel nicht zu umgehen. Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Gewichte sind daher auf den luftleeren Raum bezogen, wobei als Dichte für Rohrzucker 1·58 und für Benzoesäure 1·34 angenommen wurde.

Von weitern Vorsichtsmassregeln sei folgendes angeführt: Alle gebrauchten Gewichte sind von der Kais. Normaleichungskommission geprüft und ebenfalls auf den luftleeren Raum bezogen.

---

[1]) Diese „Verbrennungswärme" bezieht sich auf die Umwandlung von 1 g Benzoesäure von der Versuchstemperatur in gasförmige Kohlensäure und flüssiges Wasser bei konstantem Volumen des reagierenden Systems.

Das Manometer, das bei der Füllung der Bombe mit Sauerstoff benutzt wurde, war auf der hiesigen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft. Besondere Aufmerksamkeit haben wir endlich der Beschaffenheit des von uns benutzten Sauerstoffs gewidmet: Er enthielt 4 % Stickstoff (bzw. Argon), dagegen waren keine nachweisbaren Mengen von Kohlensäure, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen vorhanden. Um die Abwesenheit der beiden letzten zu beweisen, wurden etwa 8 Liter des Sauerstoffs über glühendes Kupferoxyd und dann durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd und einen mit Barytwasser gefüllten Kaliapparat geleitet.

Der „Wasserwert" unsers Kalorimeters ist bei den Bestimmungen folgendermassen berechnet worden: Nach Jäger und von Steinwehr

entspricht das ganze Kalorimeter mit Ringrührer	17·095	K. W. S.
Dazu kommen: für 45 Atmosphären[1]) Sauerstofffüllung	0·011	„
für 0·5 ccm Wasser	0·002	„
für Verbrennungsprodukte aus etwa 1 g Substanz	0·002	„
zusammen	17·110	K. W. S.

Die Bombe enthält 275 ccm, d. h. mit 45 Atmosphärenfüllung: 12·38 Liter Gas von gewöhnlichem Druck. Rechnet man das spezifische Gewicht des Sauerstoffs bei 18° zu $1·34 . 10^{-3}$, so entspricht die Bombenfüllung 16·59 g Sauerstoff. Da die spezifische Wärme des Sauerstoffs bei konstantem Volumen gleich $\frac{0·218}{1·4} = 0·156$ ist, so würden obige 16·59 g entsprechen: 2·6 kal. oder, auf elektrisches Mass umgerechnet: 0·011 K. W. S.

Die 0·5 ccm Wasser sind, dem allgemeinen Gebrauch entsprechend, in die Bombe eingefüllt, um vor der Verbrennung den Sauerstoff mit Wasserdampf zu sättigen.

Als letzte Zahl ist beim „Wasserwert" 0·002 K. W. S. eingesetzt als spezifische Wärme der Verbrennungsprodukte. In Wirklichkeit beträgt der Wert für Rohrzucker 0·0024 K. W. S. Er ist folgendermassen berechnet: 1 g Rohrzucker gibt 0·58 g Wasser (flüssig), die bei 1° Temperaturerhöhung 0·0024 K. W. S. entsprechen. Aus dem Kohlenstoff wird eine dem verbrauchten Sauerstoff an Volumen gleiche Menge Kohlensäure, die ungefähr die gleiche spezifische Wärme hat.

Stellt man dieselbe Rechnung für Benzoesäure an, so ergibt sich für 1 g verbrannter Substanz als Wasserwert der Produkte 0·0017 K. W. S.,

[1]) Ausschliesslich 1 Atmosphäre Luft, die auch bei der elektrischen Eichung vorhanden war.

weil hier nicht allein für den Kohlenstoff, sondern auch noch für $^1/_8$ des Wasserstoffs Sauerstoff verbraucht wird, und weil ausserdem die Menge des Wassers erheblich kleiner ist.

Wir haben in beiden Fällen die abgerundete Zahl 0·002 K. W. S. eingesetzt, weil Differenzen in der 4. Dezimale innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegen.

Für die Bestimmung der Salpetersäure diente eine Lösung von Natriumkarbonat, die im Liter 3·7066 g Na_2CO_3 enthält und von der 1 ccm einer Kalorie entspricht. Dabei ist nach Berthelot angenommen, dass die Bildungswärme von 1 g HNO_3 (in Wasser gelöst) 227 cal. beträgt. Dieselbe Lösung von Natriumkarbonat hat auch Stohmann benutzt[1]).

Als Verbrennungswärme für Eisen (zu magnetischem Eisenoxyd) rechnet Stohmann[2]) 1601 cal. pro Gramm, während Berthelot (Thermochem. Messungen S. 84) 1650 cal. pro Gramm annimmt. Diese letztere Zahl ist auch im französischen Original S. 139 enthalten und eigens für die Berechnungen von Verbrennungswärmen angegeben. Je nachdem man den einen oder andern Wert einsetzt, würde für unsere Korrektion in K. W. S. (siehe Tabelle) eine Differenz von 0·0013 entstehen. Wir haben die Berthelotsche Zahl vorgezogen, um so mehr, als noch eine andere Wärmemenge zu berücksichtigen ist, die dem Eisendraht, bzw. den Zuleitungsdrähten innerhalb der Bombe zugeführt wird, bis er verbrennt und durchschmilzt.

Da wir einen Strom von 12·5 bis 14 Volt (aus einem fünfzelligen Akkumulator) benutzen, so erfolgt das Durchschmelzen sicherlich in einem kleinen Bruchteil einer Sekunde. Wir nehmen an, dass in dieser Zeit keine in Betracht kommende Wärme durch Leitung oder Strahlung in die Bombe gelangt. Um die andere Wärmemenge annähernd abzuschätzen, wollen wir die Annahme machen, dass eine Erhitzung des Drahtes auf 600° erfolgt. Da 5 cm Draht, die wir stets verwenden, 6·85 mg wiegen und die spezifische Wärme des Eisens etwa 0·1 beträgt, so würden zur Erhitzung 0·4 cal. oder 0·0017 K. W. S. nötig sein, was ungefähr der oben angegebenen Differenz zwischen den Verbrennungswärmen für den Eisendraht entspricht, die sich nach dem alten Wert (1601 cal.) oder nach dem neuen Berthelotschen Wert (1650 cal.) berechnen. Wir machen übrigens darauf aufmerksam, dass es sich hier nur um eine Grösse handelt, die bei unsern Bestimmungen mit Rohrzucker noch nicht ganz $\frac{1}{10000}$ der Gesamtverbrennungswärme ausmacht.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **39**, 522.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **39**, 508.

Nr.	$\frac{u_1 + u_2}{2}$ Grad	U Grad	Korrektion für Wärme-austausch	K. W. S. brutto	Korrektion für Eisen-draht: 0·0473 + HNO_3: x K. W. S.: ?	Angewandte Substanz g (absol.)	Verbren-nungswärme pro Gramm K. W. S.	Abweichung $^1/_{10}$ Promille
A. Rohrzucker.			+ 0·00		— 0·0			
1.	16·904	0·8821$_4$	34$_5$	15·152$_4$	661	0·9120	16·542	— 2
2.	18·400	1·1144$_2$	30$_6$	19·120$_1$	703	1·1510	551	+ 4
3.	18·506	0·9485$_7$	57$_5$	16·328$_4$	682	0·9827	546	+ 1
4.	18·549	0·8943$_9$	46$_9$	15·383$_3$	682	0·9260	539	— 4
5.	17·860	0·8915$_6$	14$_2$	15·278$_9$	669	0·9196	542	— 2
6.	18·117	0·9479$_2$	37$_0$	16·282$_2$	682	0·9796	552	+ 4
						Mittel	16·545	
B. Benzoesäure.								
1.	15·874	1·4805$_7$	71$_5$	25·454$_9$	841	0·9585	26·469	— 3
2.	15·966	1·5643$_4$	63$_9$	26·875$_2$	870	1·0112$_5$	490	+ 5
3.	16·147	1·4658$_8$	86$_1$	25·228$_5$	841	0·9498	473	— 2
4.	17·987	1·0851$_9$	33$_8$	18·625$_4$	893	0·7000$_4$	479	0
						Mittel	26·478	

Schliesslich wollen wir noch die Resultate von drei weitern Bestimmungen von Benzoesäure anführen, bei denen wegen einer geringen Veränderung im Wasserwert die Berechnung etwas anders wurde. Wir geben deshalb nur die Endzahlen für die Verbrennungswärme pro Gramm und die Abweichungen vom Mittel in Zehntausendsteln an:

26·468	— 2
471	0
478	+ 2
Mittel 26·472	

Als Mittel von allen sieben Versuchen ergibt sich der Wert 26·475 K. W. S. pro 1 g (absol.) Benzoesäure.

Um den Vergleich mit andern Werten der Thermochemie zu erleichtern, geben wir auch noch die Werte für die Verbrennungswärme von 1 g Benzoesäure, gewogen in Luft; sie beträgt: 26·497 K. W. S.

Für Rohrzucker ist, wie oben angegeben, die Verbrennungswärme pro 1 g (absol.): 16·545 K. W. S.; unterlässt man die Reduktion auf den luftleeren Raum, so erhöht sich dieser Wert auf 16·555 K. W. S.

Zum Schluss vergleichen wir diese Werte mit den Zahlen, die wir früher bei Anwendung eines Quecksilberthermometers und mit der ersten ungenauern Grundeichung der HH. Jäger und von Steinwehr erhalten hatten. Das Mittel für Benzoesäure betrug 26·546 K. W. S. pro Gramm. Die Differenz mit obigem Wert beträgt also 2$^1/_2$ Promille. Wir bemerken dazu, dass früher die Substanzmenge nicht auf den luftleeren

Raum bezogen war, wodurch schon eine Differenz von annähernd 0·8 Promille entsteht. Jedenfalls ist die neue Zahl nach unserer Schätzung erheblich zuverlässiger. Bei Rohrzucker fanden wir früher als Mittel von allerdings nur drei Versuchen 16·658 K. W. S. pro Gramm, so dass gegen den neuen Wert eine Differenz von 0·113 K. W. S. entsteht. Sie würde sich auf ungefähr 0·10 K. W. S. verringern, wenn die Substanzmengen bei den alten Bestimmungen auf den luftleeren Raum bezogen werden. Aber auch dann ist die Differenz noch so gross, dass wir bei den frühern Versuchen einen Fehler annehmen müssen, der die Fehler der Methode übersteigt. Selbstverständlich halten wir die neuen Bestimmungen für sehr viel zuverlässiger.

Endlich geben wir noch eine Umrechnung der gefundenen Werte in Kalorien mit dem Faktor 1 K. W. S. = 0·2390 Cal. Danach ergibt sich als Verbrennungswärme von:

1 g (absol.) Rohrzucker: 3·954 Cal.
1 g „ Benzoesäure: 6·328 „

oder, wenn die Reduktion auf den luftleeren Raum für die Wägung der Substanz nicht stattfindet:

1 g Rohrzucker: 3·957 Cal.
1 g Benzoesäure: 6·333 „ .

Wir betonen jedoch nochmals, dass diese letzten Zahlen mit der Unsicherheit belastet sind, die der Bestimmung des Verhältnisses K. W. S.: Kalorie auch heute noch anhaftet.

Wir glauben bei dieser Gelegenheit auch unserem Bedauern Ausdruck geben zu müssen, dass von unserer frühern Arbeit: „Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen“[1]) in die Sammelwerke, z. B. die Tabellen von Landolt-Börnstein, nicht die Originalwerte in elektrischem Mass, sondern an ihrer Stelle nur die daraus berechneten Kalorien übergegangen sind. Da nun der Faktor, den wir damals vor vier Jahren für das Verhältnis von K. W. S.: Kalorien für den besten angesehen haben, d. h. die Zahl 0·2394, als ungenau erkannt ist, so sind jene in den Lehrbüchern enthaltenen Werte, die auf unsere Bestimmungen zurückgeführt werden, mit einem verhältnismässig hohen Fehler belastet.

Wir müssen die Verantwortung für die dadurch entstandene Verwirrung ablehnen und bitten, bei etwaigem Gebrauch unserer Zahlen auf die Originalbestimmungen zurückgreifen zu wollen.

[1]) Sitzgsber. Berl. Akad. d. Wiss. **20**, 687 (1904).

Über das elektromotorische Verhalten des Sauerstoffes.

Von

F. Foerster.

(Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Die zwischen platinierten Elektroden gemessene E. K. der Wasserstoff-Sauerstoffkette entspricht, wie man jetzt weiss, nicht der bei der Bildung des Wassers aus seinen Elementen abgegebenen freien Energie. Denn diese würde, wie auf mehrern Wegen dargetan ist[1], für die E. K. der Groveschen Gaskette + 1·23 Volt verlangen, während der gefundene Wert höchstens + 1·14 Volt[2], leicht nur 1·08 Volt beträgt und zudem an anderm „unangreifbarem" Elektrodenmaterial als an platiniertem Platin nicht den gleichen Wert hat, am Iridium z. B. 1·06 Volt nicht übersteigt[3], während er davon unabhängig sein müsste, wenn nur der Vorgang der Wasserbildung für das Potential bestimmend wäre.

Der Grund davon ist, wie bekannt, darin zu suchen, dass es von den Komponenten der Groveschen Gaskette der Sauerstoff ist, welcher mit den sauerstoffhaltigen Ionen des Wassers nicht ins Gleichgewicht tritt. Es wird heute wohl nicht mehr daran gezweifelt, dass das vom Sauerstoff dem platinierten Platin erteilte Potential das einer Platin-

---

[1]) G. N. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 465 (1906); W. Nernst u. H. von Wartenberg, ebenda **56**, 544 (1906); F. Haber, Z. f. Elektroch. **12**, 415 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 356 (1906); vgl. auch F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 162 (1905); J. N. Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 84 (1908).

[2]) E. Bose, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 738 (1900) u. **38**, 1 (1901); N. T. M. Wilsmore, ebenda **35**, 298 (1900); V. Czepinski, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 1 (1902); R. Abegg u. J. F. Spencer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 399 u. ff. (1905).

[3]) J. B. Westhaver, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 83 u. ff. (1905).

sauerstoffverbindung ist[1]). Über die Natur dieses Platinoxydes haben R. Lorenz und H. Hauser[2]) Versuche angestellt, indem sie die Potentiale der beiden von L. Wöhler[3]) gekennzeichneten Platinoxyde in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 und $^1/_1$-norm. $NaOH$ gegen Wasserstoffelektroden massen, welche in die gleichen Elektrolyte tauchten. So fanden sie die E. K. der Ketten:

H_2, Pt | $^1/_1$-norm. H_2SO_4 | PtO_2, aq. zu 1·017 Volt,
H_2, Pt | $^1/_1$-norm. H_2SO_4 | PtO, aq. „ 0·894 „
H_2, Pt | $^1/_1$-norm. $NaOH$ | PtO_2, aq. „ 1·100 „
H_2, Pt | $^1/_1$-norm. $NaOH$ | PtO, aq. „ 0·949 „[4]).

Sie schliessen hieraus, dass das an nicht ganz frischen, platinierten Elektroden zu beobachtende Sauerstoffpotential vom Betrage 1·08 Volt gegen die Wasserstoffelektrode das des wasserhaltigen Platinoxydes sei, dass aber über die höhern (positivern) Sauerstoffpotentiale jene Oxydpotentiale keinen Aufschluss geben.

Man darf nun aber nicht übersehen, dass das Potential des Sauerstoffes gegen $^1/_1$-norm. $H^{\cdot}$, $\varepsilon_h = +1{\cdot}08$ Volt[5]), wie E. Bose[6]) gezeigt hat, nur ein Wert in einer stetig abnehmenden Reihe von Potentialen ist, welche eine sich selbst überlassene platinierte Elektrode in Sauerstoff mit der Zeit durchläuft, nachdem sie den Wert von + 1·14 Volt in einer Sauerstoffatmosphäre angenommen hat oder durch anodische Polarisierung auf noch weit höhere Oxydationspotentiale gebracht ist. Auch alle diese, während und nach der anodischen Polarisierung besonders hochliegenden Werte werden angesichts der Stetigkeit der Übergänge auf die gleiche Platinsauerstoffverbindung zurückgeführt werden müssen, welche nach der Lage der von Lorenz und Hauser für die bekannten Platinoxyde ermittelten Potentiale mit keinem von diesen übereinstimmen kann. Diese Forderung wird den Wert 1·08 Volt nur dann nicht mit zu umfassen brauchen, wenn er nachweislich

---

[1]) F. Haber, a. a. O.; W. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 726 (1907); R. Lorenz u. H. Hauser, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51,** 81 (1906); R. Lorenz, Z. f. Elektroch. **14,** 781 (1908); E. Bose, ebenda **15,** 11 (1909).

[2]) a. a. O. [3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40,** 423 (1904).

[4]) L. Wöhler stellte fest (a. a. O., S. 461), dass PtO von selbst in Pt und PtO_2 zerfallen kann; die freie Energie von PtO ist hiernach grösser als von PtO_2, und demnach wäre für PtO ein höheres (nicht ein tieferes) Oxydationspotential zu erwarten als für PtO_2. — Anm. bei der Korrektur: Etwas abweichende Werte haben ganz neuerdings R. Lorenz und P. E. Spielmann (Z. f. Elektroch. **15,** 239 (4909) angegeben: PtO_2, $3H_2O$ + 0·982 V.; PtO_2, $2H_2O$ + 0·965 V.; PtO, $2H_2O$ 0·949 V. in Schwefelsäure.

[5]) Wenn im folgenden von Sauerstoffpotentialen schlechthin die Rede ist, so sind damit stets solche ohne Abstände vom Wasserstoffpotential im gleichen Elektrolyten gemeint. [6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38,** 1 (1901).

der untere Endwert in der gedachten Potentialreihe ist, bei welchem jenes unbekannte Platinoxyd völlig verschwunden sein und ganz in das bei gewöhnlicher Temperatur beständigste Oxyd übergegangen sein könnte. Für die Theorie der Sauerstoffelektroden ist also die Frage nach der Natur jenes unbekannten Platinoxydes, welches im folgenden als PtO_x bezeichnet sei, von grösster Bedeutung. Wenn es auch bisher nicht gelungen ist, dieses Oxyd zu isolieren, es sogar zweifelhaft ist, ob dies gelingen kann, so lassen sich doch aus dem Verhalten von Sauerstoffelektroden mancherlei Schlussfolgerungen betr. dieses Oxydes ziehen, und anderseits für die Beurteilung der vom Sauerstoff gegebenen Potentiale Gesichtspunkte gewinnen, welche vielleicht sich als brauchbar erweisen können. Hiervon soll im folgenden die Rede sein.

Die Eigenschaften, welche dem Oxyd PtO_x nach dem Verhalten der mit platiniertem Platin hergestellten Sauerstoffelektroden zuzuschreiben sind, wären, wie ich schon vor mehreren Jahren hervorhob [1]), vor allem die folgenden: PtO_x muss in feinverteiltem Platin löslich sein und in dieser Lösung sich unter Sauerstoffabgabe auch bei gewöhnlicher Temperatur von selbst zersetzen. Denn nur dann kann offenbar eine stetige Abnahme der Potentiale anodisch mit Sauerstoff beladener Elektroden eintreten, und kann der Anfang dieses Potentialabfalles mit einer sichtbaren Entwicklung von Sauerstoffbläschen verbunden sein.

2. Das Verhalten von Nickelsuperoxydelektroden.

Die hier für PtO_x hypothetisch geforderten Eigenschaften haben in weitgehender Weise ein Analogon beim Studium der Nickelsuperoxydanoden gefunden [2]). Deren Verhalten ist das folgende: Macht man eine aus Nickelhydroxydul und einem zum Zweck der Stromleitung beigemischtem Zusatz von Graphit gepresste Elektrode in Natronlauge zur Anode, so wird sie anfangs mit theoretischer Stromausbeute, später unter allmählich an Umfang zunehmender Sauerstoffentwicklung oxydiert. Das Potential der Anode steigt, falls die Stromdichte nicht sehr klein gehalten wird, hierbei schnell auf einen Wert an, welcher um mindestens 0·12 Volt höher liegt als das Gleichgewichtspotential des stabilen Oxydationsproduktes von $Ni(OH)_2$, nämlich Ni_2O_3, gegen die gleiche Lösung. Dieser Wert geht für die gleiche Stromdichte nur noch um wenige Zentivolt in die Höhe, wenn die anodische Stromarbeit ganz in der Sauerstoffentwicklung besteht. Schaltet man nach längerer Einwirkung den polarisierenden Strom aus, so zeigt die Elektrode ein gegen

[1]) Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 190 (1905).
[2]) Z. f. Elektroch. **13**, 414 (1907).

das unter Strom innegehaltene nur wenig vermindertes Oxydationspotential. Mit der Zeit aber geht dieser Wert unter der als Elektrolyt benutzten Kalilauge anfangs schneller, später langsamer und ganz stetig herunter, um schliesslich nach Wochen sich auf einen dann sehr lange konstant bleibenden Betrag einzustellen. Dieser ist das Gleichgewichtspotential von Ni_2O_3: Die in der Anode vorhandene Nickelverbindung besitzt jetzt der Analyse nach diese Oxydationsstufe, und eine aus Nickellösungen mit Ni_2O_3 elektrolytisch überzogene Platinelektrode zeigt das gleiche Potential, $\varepsilon_h = +0{\cdot}84$ Volt gegen 2·85-norm. KOH[1]). Die frisch geladene Nickelsuperoxydelektrode besitzt aber einen beträchtlich höhern Sauerstoffgehalt als Ni_2O_3; an Stelle des diesem Oxyde entsprechenden Verhältnisses $Ni:O = 1:0{\cdot}50$ wurde in den möglichst rasch nach Schluss der Ladung zur Analyse gelangenden Proben $Ni:O = 1:0{\cdot}55$ gefunden. Gleichzeitig mit dem Potentialrückgange entweicht Sauerstoff aus der Elektrode.

Nach den sorgfältigen Untersuchungen von Bellucci und Clavari[2]) führt die rein chemische Oxydation von $Ni(OH)_2$ stets zunächst zu dem Oxyd NiO_2. Dieses „Primäroxyd" geht dann unter Sauerstoffentwicklung in beständigere Oxydationsprodukte von NiO über, als deren erstes sicherlich Ni_2O_3 anzusprechen ist.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff $Ni(OH)_2$ zunächst zu NiO_2 oxydiert, und dass dieses Primäroxyd das Potential einer im Zustande der Ladung befindlichen Nickeloxydelektrode bestimmt. Den dabei wirksamen Vorgang kann man sich im Sinne der Gleichung:

$$2\,NiO_2 + H_2O \rightarrow 2\,OH' + Ni_2O_3 + 2\oplus$$

verlaufend denken, also auf der gleichen Grundlage wie der Vorgang der Selbstzersetzung:

$$4\,NiO_2 \rightarrow 2\,Ni_2O_3 + O_2$$

beruhend. Bei der elektrolytischen Oxydation von $Ni(OH)_2$ wird der erforderliche Sauerstoff nicht wie durch chemische Oxydationsmittel auf einmal sondern allmählich zugeführt. Es bleibt daher dem NiO_2 Zeit, sich mehr oder weniger weitgehend immer wieder unter Abgabe von Sauerstoff zu zersetzen, welcher anfangs, so lange noch reichlich $Ni(OH)_2$ vorhanden ist, von diesem aufgenommen, später als freier Sauerstoff in die Umgebung entwickelt wird. Der letztere Vorgang verläuft auch nach Ausschaltung des polarisierenden Stromes an der Elektrode weiter, so lange der in ihr vorhandene Vorrat von NiO_2

[1]) Vgl. J. Zedner, Z. f. Elektroch. **11**, 809 (1905).

[2]) Gazz. Chim. Ital. **36**, I, 58 (1906).

es gestattet. Da aber die Elektrode, so lange sie NiO_2 enthält, nicht ein konstantes Potential aufweist, welches dann bei Verschwinden dieses Oxydes sprungweise auf das des niedern Oxydes herabgeht, wie es z. B. von Luther und Pokorny[1]) für die Potentiale der verschiedenen Silberoxyde nachgewiesen ist, sondern ihre Potentialverminderung stetig vollzieht, so kann es nur eine einzige Phase sein, in welcher hier beide Oxyde vorliegen, und in welcher das verschwindende Oxyd stetig seine Konzentration vermindert. Ein solches Gebilde von wechselnder Konzentration sei im folgenden als Lösung bezeichnet; dabei soll die Frage unberührt bleiben, ob diese Lösung den kristallisierten, festen Lösungen oder den durch gegenseitige Adsorption von Kolloiden entstehenden Systemen näher steht, welch letzteren sie durch ihre amorphe Beschaffenheit sich zur Seite stellt.

Die Vorgänge bei anodischer Polarisierung einer Nickelhydroxydulelektrode sind hiernach so zu denken, dass als Oxydationsprodukt eine Lösung des unbeständigen Primäroxydes NiO_2 in Ni_2O_3 gebildet wird, und dass ersteres sich bis zu solcher Konzentration anreichert, dass die Geschwindigkeit seines Zerfalles in Ni_2O_3 und O_2 derjenigen gleich ist, mit welcher NiO, bzw. das ebenfalls nachweislich zur Sauerstoffaufnahme befähigte Ni_2O_3 durch entladene OH' zu NiO_2 oxydiert werden. Der Zustand an einer Sauerstoff entwickelnden Nickelsuperoxydelektrode wird hiernach also als ein stationärer von den beiden NiO_2 bildenden und zerstörenden Vorgängen bestimmter, die Sauerstoffentwicklung als ein sekundärer Vorgang aufgefasst.

Da eine Anode aus metallischem Nickel in Alkalilauge nicht völlig passiv ist, sondern unter Strom stets sehr kleine Mengen von Nickelhydroxydul, bzw. Nickelsuperoxyd bildet, welche man nach längerer Polarisierung als braunen Beschlag auf dem anfangs blanken Nickel erkennt[2]), so folgt, dass auch an einer solchen der Mechanismus der anodischen Sauerstoffentwicklung von dem an einer Nickelsuperoxydelektrode nicht verschieden ist, sofern die OH'-Entladung nicht am reinen Nickel leichter als an seinem Superoxyd zu freiem Sauerstoff führt. Das ist aber gewiss nicht der Fall. Auch an Kupferanoden verläuft nach den Versuchen von Erich Müller[3]) die anodische Sauerstoffentwicklung aus Natronlauge sekundär, über das Kupfersuperoxyd hinweg. Die grosse Zersetzlichkeit dieser Verbindung ist bestimmend für den Verlauf dieser Vor-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 290 (1908).

[2]) Die von Piguet und mir früher beobachtete völlige Unangreifbarkeit von Nickelanoden in Kalilauge hat sich als nur scheinbar herausgestellt.

[3]) Z. f. Elektroch. **13**, 133 (1907).

gänge. Ebenso darf man annehmen, dass die grosse Leichtigkeit, mit welcher NiO_2 (wie auch CoO_2) Sauerstoff entwickelt, das besonders niedrige Potential bedingt, bei welchem in Alkalilauge an Anoden aus Nickel (wie aus Kobalt) nicht allein die anodische Sauerstoffentwicklung beginnt, sondern auch bei höherer Stromdichte dauernd verläuft. Für erstere fanden A. Coehn und J. Osaka[1]) an rauhem, bzw. glattem Nickel Potentiale, welche um 1·28, bzw. 1·35 Volt positiver liegen als die der Wasserstoffelektrode in der gleichen Natronlauge, und die Klemmenspannung bei der Elektrolyse einer 2-norm. Kalilauge zwischen einer Nickelanode und platinierten Kathoden fand ich mit Piguet[2]) zu 2·0 Volt bei 15° und $D_A = 0{\cdot}033$ Amp./qcm., während sie am glatten Platin unter gleichen Bedingungen 2·92 Volt betrug. Dieselben Gründe, welche die Sauerstoffverbindungen von Nickel und Kobalt zu besonders kräftigen Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklung aus Hypohalogeniten machen, veranlassen sie auch, da wo sie bestehen können, die anodische Sauerstoffentwicklung zu erleichtern.

Dass Nickelelektroden, an denen in Alkalilauge anodisch Sauerstoff entwickelt wird, sich daher oberflächlich nicht anders als wie Nickelsuperoxydelektroden verhalten, lehren folgende Versuche; sie wurden, wie die weitern hier mitzuteilenden, von P. Stähelin[3]) ausgeführt. Eine glatte Nickelanode zeigt während einer vierstündigen Elektrolyse von 2-norm. KOH zwischen zwei platinierten Platinkathoden für $D_A = 0{\cdot}01$ Amp./qcm. bei 16° eine Klemmenspannung von 1·68—1·72 Volt, bei 75° von 1·52—1·62 Volt; an einer unter Zusatz von 20% Graphit gepressten, gut aufgeladenen Nickelsuperoxydanode wurden unter gleichen Bedingungen die Spannungen 1·68—1·72, bzw. 1·57 Volt beobachtet. Die Oxydation einer alkalischen Natriumformiatlösung, welche in ihrem Umfang sehr abhängig vom Anodenmaterial ist, verläuft auch bei wechselnden Temperaturen für die gleiche (auf die von der Anode bedeckte Fläche bezogene) Stromdichte an Anoden aus Nickel mit ganz der gleichen Stromausbeute wie an Nickelsuperoxydelektroden. Diese Versuche bestätigen nur die Beobachtungen von E. Müller und F. Spitzer[4]), welche das anodische Verhalten des Nickels übereinstimmend fanden mit dem einer mit Nickelsuperoxyd überzogenen Platinelektrode.

3. Das Verhalten platinierter Anoden.

Ein ganz analoges Verhalten wie Nickelanoden zeigen Platinanoden, wenn sie anodisch polarisiert werden. Die Ähnlichkeit beider tritt be-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34,** 86 (1903).
[2]) Z. f. Elektroch. **10,** 716 (1904). [3]) Dissertation Zürich 1908.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50,** 321 (1906).

sonders hervor, wenn man platinierte Elektroden in Betracht zieht. Polarisiert man solche in Schwefelsäure oder in Natronlauge anodisch mit wachsender Spannung, so steigt ihr Potential bekanntlich, ohne dass mehr als Restströme die Elektrode passieren, sehr schnell an, bis es etwa 1·5 Volt[1]) von dem der Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung entfernt ist. Jetzt beginnt Sauerstoffentwicklung, aber die Elektrode bleibt noch stark polarisierbar, die Stromdichtepotentialkurve steigt viel weniger steil an als etwa für die kathodische Wasserstoffentwicklung, und für die gleiche Stromdichte zeigt das Anodenpotential bei niederer Temperatur einen langsamen zeitlichen Anstieg, durch welchen es auf Werte gelangen kann, welche um mehr als 2 Volt von denen der Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten entfernt sind. Diese Werte liegen umso höher, je grösser die Stromdichte und je niedriger die Temperatur ist; sie zeigen zudem bei höherer Temperatur eine geringere zeitliche Veränderlichkeit als bei niederer.

Diese im wesentlichen bekannten Erscheinungen[2]) sollen durch die folgenden Beobachtungsreihen (Versuch 1—4) näher erläutert werden. Diese wurden an einer rechteckigen, schwarz platinierten Platinanode ausgeführt, welche in der Mitte durchbohrt war. In diese Durchbohrung mündete mit der polarisierten Fläche in gleicher Ebene und dicht eingekittet

Ladepotentiale einer platinierten Platinanode in 2-norm. H_2SO_4.
Stromstärke 0·2 Amp. Stromdichte 0·0167 Amp./qcm.

Versuch 1. Temperatur 0°.		Versuch 2. Temperatur 18°.		Versuch 3. Temperatur 75°.	
Zeit seit Beginn des Versuches	Anodenpotentiale ε_h in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Anodenpotentiale ε_h in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Anodenpotentiale ε_h in Volt
— St. 3 Min.	+ 1·654	— St. 2 Min.	+ 1·640	— St. 2 Min.	+ 1·546
— „ 4 „	+ 1·674	— „ 6 „	+ 1·684	— „ 4 „	+ 1·583
— „ 6 „	+ 1·695	— „ 10 „	+ 1·701	— „ 8 „	+ 1·600
— „ 10 „	+ 1·714	— „ 16 „	+ 1·715	— „ 25 „	+ 1·622
— „ 17 „	+ 1·737	— „ 25 „	+ 1·733	— „ 47 „	+ 1·632
— „ 25 „	+ 1·747	— „ 35 „	+ 1·742	1 „ 5 „	+ 1·637
— „ 30 „	+ 1·757	— „ 45 „	+ 1·754	3 „ 30 „	+ 1·676
1 „ — „	+ 1·783	1 „ — „	+ 1·762	5 „ 30 „	+ 1·686
1 „ 30 „	+ 1·799	1 „ 30 „	+ 1·775	6 „ „	+ 1·694
2 „ 4 „	+ 1·813	2 „ — „	+ 1·783	7 „ „	+ 1·697
2 „ 30 „	+ 1·819	4 „ 30 „	+ 1·812	16 „ „	+ 1·724
6 „ 45 „	+ 1·861	5 „ — „	+ 1·810	24 „ „	+ 1·723
7 „ 30 „	+ 1·865	7 „ — „	+ 1·819		
18 „ — „	+ 1·887	14 „ — „	+ 1·847		
19 „ 30 „	+ 1·889	23 „ — „	+ 1·863		
24 „ — „	+ 1·889	24 „ — „	+ 1·860		

[1]) Nach Westhaver, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 65 (1905).

[2]) F. Foerster und E. Müller, Z. f. Elektroch. **8**, 527 (1902); **9**, 205 (1903).

ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches die Verbindung zur Bezugselektrode herstellte. Der Elektrolyt bestand aus 2-norm. H_2SO_4; als Bezugselektrode diente die Merkurosulfatelektrode mit 2-norm. H_2SO_4, deren Potential nach Wilsmore zu $\varepsilon_h = + 0.676$ Volt angenommen wurde; sie befand sich stets auf 18°.

Versuch 4.

Stromstärke 0·8 Amp. Stromdichte 0·0667 Amp./qcm. Temperatur 18°.

Zeit seit Beginn des Versuches	Anodenpotentiale ε_h in Volt
— St. 2 Min.	+ 1·771
— „ 5 „	+ 1·812
— „ 10 „	+ 1·833
— „ 18 „	+ 1·853
— „ 30 „	+ 1·874
— „ 45 „	+ 1·888
1 „ — „	+ 1·898
1 „ 40 „	+ 1·913
3 „ 10 „	+ 1·936
4 „ — „	+ 1·943
5 „ — „	+ 1·947
6 „ — „	+ 1·950

Unmittelbar nach Ausschaltung des polarisierenden Stromes zeigt die platinierte Anode ein sehr hohes, dem während der Polarisierung herrschenden nach rechts nahe liegendes Potential; Werte von etwa $\varepsilon_h = + 1.8$ Volt lassen sich eben noch bestimmen. Diese sind aber sehr unbeständig, und rasch geht die Elektrode auf geringere Oxydationspotentiale herab, während sie zugleich fortfährt, Sauerstoff zu entwickeln.

Bald aber wird die Sauerstoffentwicklung immer schwächer, und die Potentiale gelangen auf zeitlich beständigere Werte. Eine jetzt aus dem Bade genommene, sorgfältig abgespülte und in ganz frischen Elektrolyten getauchte Elektrode zeigt in der neuen Lösung annähernd noch das vorher an ihr gemessene Potential und ergibt dessen weitern stetigen Rückgang. Da anderseits kurz nach Stromunterbrechung in dem vom Strome durchflossen gewesenen Elektrolyten eine vorher nicht polarisierte, platinierte Elektrode keineswegs ein hohes Oxydationspotential zeigt[1], so folgt, dass das einer platinierten Anode vom Strome erteilte, hohe Potential nur auf einer Veränderung in der Anode und nicht etwa auf der Gegenwart eines im Elektrolyten erzeugten Oxydationsmittels beruht[2].

[1]) Von der Kathode her gelangt leicht Wasserstoffsuperoxyd in den Elektrolyten, was natürlich auszuschliessen ist.

[2]) Vorstellungen wie die von O. Mumm [Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 459 1907)], scheinen mir hiermit schwer vereinbar.

Für die bei anodischer Polarisierung im platinierten Platin eintretenden Änderungen gewinnt man eine, so viel ich sehe, dem Verhalten solcher Elektroden gut entsprechende Vorstellung in der Annahme, dass das vom anodisch entladenen Sauerstoff aus fein verteiltem Platin erzeugte, das Potential der Elektrode bestimmende Platinoxyd PtO_x den Primäroxyden des Nickels und Kobalts, NiO_2 und CoO_2, analog ist, und ähnlich diesen von selbst unter Freigabe eines Teiles seines Sauerstoffes in ein stabiles Oxyd zerfällt. PtO_x muss, wie oben erwähnt, mit der Substanz der Elektrode ein einphasiges System bilden. Es sei ihm daher eine Löslichkeit in fein verteiltem Platin zugeschrieben, wogegen grundsätzliche Bedenken mir nicht erkennbar sind, zumal angesichts der amorphen Beschaffenheit des Platinschwarz.

Die Entstehung von PtO_x wird danach die Zwischenreaktion sein, welche die anodische Sauerstoffentwicklung am platinierten Platin vermittelt. Mit Zunahme der Konzentration dieses Oxydes in der Elektrode wird ihr Oxydationspotential steigen und zugleich die Geschwindigkeit, mit welcher sie unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Die dem Potential von etwa + 1·5 Volt in $^1/_1$-norm. $H^{\cdot}$-lösung entsprechende Konzentration von PtO_x ist nach dieser Annahme eben ausreichend, um Sauerstoff in Bläschenform aus einer platinierten Elektrode zu entwickeln. Die Geschwindigkeit, mit welcher dies unter solchen Umständen geschieht, ist aber noch sehr gering; um sie auf den zur Befriedigung einer grössern Stromdichte ausreichenden Betrag zu steigern, bedarf es noch einer einigen Zehntelvolt entsprechenden Konzentrationssteigerung von PtO_x; dies spricht sich in der beträchtlichen Polarisierbarkeit sauerstoffentwickelnder platinierter Anoden aus.

Wenn damit der Zustand an einer solchen Anode als bestimmt durch die Gleichheit von Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit von PtO_x angesehen wird, so erwächst für diese Auffassung eine Schwierigkeit in der oben erwähnten Tatsache, dass auch bei gleichbleibender Stromdichte, also konstanter Bildungsgeschwindigkeit von PtO_x, dennoch das Potential der Anode lange Zeit hindurch langsam ansteigt, also die Konzentration des PtO_x wachsen, seine Zerfallsgeschwindigkeit abnehmen muss, eine Erscheinung, welche an Nickelsuperoxydelektroden kaum hervortritt. Vielleicht darf man zur Deutung dieses Einflusses der Vorgeschichte der Elektrode vermuten, dass das aus PtO_x entstehende stabile Platinoxyd in die Lösung des PtO_x in Pt mit eingeht und darin die Zerfallsgeschwindigkeit (in geringerm Masse, wie wir später sehen werden, auch die Bildungsgeschwindigkeit) des Primäroxydes herabsetzt.

Jenes an sich stabile Platinoxyd wird jedenfalls, ganz wie es für das Nickelsesquioxyd der Fall ist, auch seinerseits mit anodisch entladenem Sauerstoff das Primäroxyd geben, da andernfalls nach kurzer Elektrolyse die geringe Menge des eine platinierte Elektrode bedeckenden Platinschwarz in dieses Oxyd verwandelt wäre, und die auf PtO_x zurückgeführten Erscheinungen in andersartige übergehen müssten. Da aber auch das Platin nach unserer Annahme oxydiert wird, so muss eine langsame Anreicherung des stabilen Oxydes in der Elektrode eintreten.

Die geringe Zerfallsgeschwindigkeit der Lösungen von PtO_x, welche in $^1/_1$-norm. $H^{\cdot}$-lösung ein Potential unter $+ 1.5$ Volt haben, kommt zum Ausdruck in dem schwachen Stromdurchgang durch platinierte Anoden bei solchen Potentialen, sowie in der Langsamkeit, mit welcher platinierte Elektroden nach dem Aufhören der anodischen Polarisierung Potentiale von den gedachten Beträgen freiwillig wieder verlieren.

Diese Selbstentladung anodisch polarisierter, platinierter Elektroden ist insbesondere durch Versuche von E. Bose[1]) ihrem Verlaufe nach festgestellt. Bei diesen wurden sehr dünne platinierte Platinelektroden lange Zeit mit schwachen Strömen anodisch polarisiert und dann nach Aufhören des polarisierenden Stromes der freiwillige Abfall ihres Potentials zeitlich verfolgt. Sie tauchten im letztern Teile der Versuchsreihen nur zu zwei Dritteln in die Schwefelsäure und waren in ihrem obern Drittel von reinem Sauerstoff umspült. Bei dem einen Versuch[2]) ging das Potential der Elektrode (gegen H_2 im gleichen Elektrolyten) von $+ 1.49$ Volt in etwa 73 Tagen auf $+ 1.090$ Volt herab, ohne auf dem Wege bis hierher irgendwo einen längern Stillstand in der Potentialabnahme hervortreten zu lassen. Ein anderer Versuch[3]) zeigte bei etwa $+ 1.154$ Volt ein über 10 Tage sich erstreckendes Anhalten des freiwilligen Potentialrückganges, welcher aber dann wieder anhub und bis $+ 1.09$ Volt verfolgt wurde.

Angesichts dieser Abweichung zwischen den Ergebnissen der beiden sehr sorgfältig durchgeführten Versuche mag es nicht ganz überflüssig erscheinen, einen Versuch anzuführen, bei welchem aufs neue der freiwillige Potentialrückgang einer sich selbst überlassenen, sauerstoffbeladenen platinierten Elektrode in Gegenwart von Sauerstoff zeitlich verfolgt wurde. Die dabei verfolgte Absicht war, diesen Vorgang mit dem der Selbstentladung einer Nickelsuperoxydelektrode zu vergleichen. Deshalb wurde hier die Elektrode — dem üblichen Gebrauch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38,** 1 (1901).

[2]) a. a. O. Tabelle 4.

[3]) a. a. O. Tabelle 3.

zuwider — ganz in die als Elektrolyt dienende 2-norm. Schwefelsäure getaucht, und über dieser eine Atmosphäre reinen Sauerstoffes unterhalten, während von Zeit zu Zeit ein langsamer Strom dieses Gases durch die Lösung trat. Als Elektrode diente ein 20 qcm grosses, platiniertes Platinblech, welches 3 ½ Tage mit 0·4 Ampère in 2-norm. Schwefelsäure anodisch polarisiert war. Für die Messung wurde es aus dem Elektrolyten entfernt, sorgfältig mit Wasser abgespült und in ganz

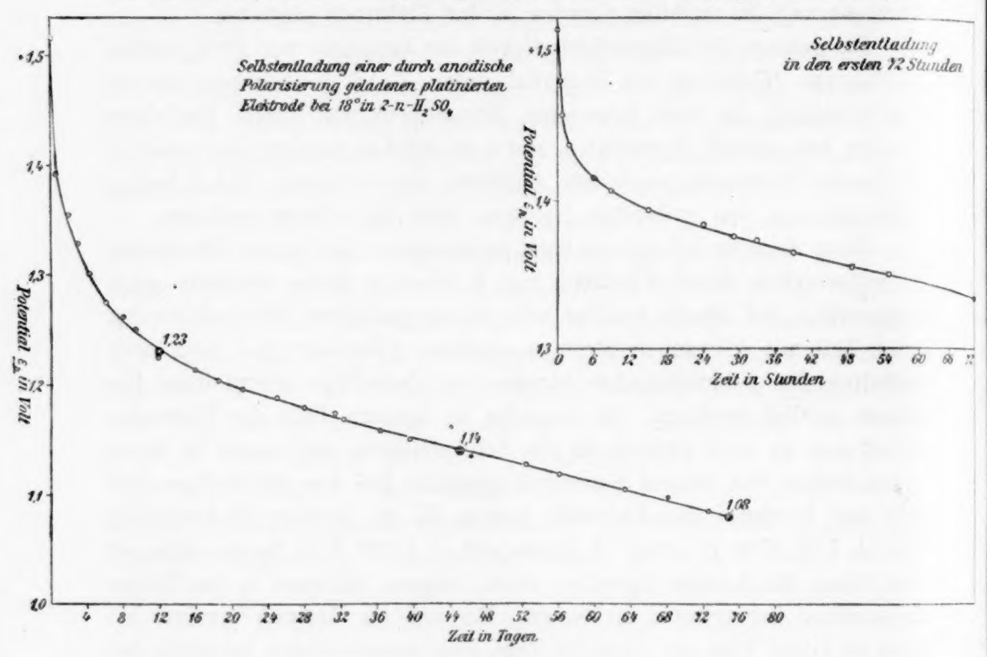


Fig. 1.

frische Säure übertragen. Die durch Messung gegen die Merkurosulfatelektrode bei 18° erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt; sie werden für die Potentiale bis herab zu $\varepsilon_h = +1·08$ Volt durch die Fig. 1 veranschaulicht.

Versuch 5.

Selbstentladepotentiale einer platinierten Platinanode in 2-norm. H_2SO_4, neues Bad. Temperatur 18°.

Zeit seit Unterbrechung der Ladung	Anodenpotentiale in Volt	Zeit seit Unterbrechung der Ladung	Anodenpotentiale in Volt
— St. 10 Min.	+ 1·517	1 St. 5 Min.	+ 1·458
— „ 20 „	+ 1·495	1 „ 20 „	+ 1·452
— „ 30 „	+ 1·484	1 „ 40 „	+ 1·447
— „ 40 „	+ 1·473	2 „ 15	+ 1·438

Zeit seit Unterbrechung der Ladung	Anodenpotentiale in Volt	Zeit seit Unterbrechung der Ladung	Anodenpotentiale in Volt
5 St. 40 Min.	+ 1·428	17 Tage 3 St.	+ 1·207
6 „ — „	+ 1·417	18 „ 9 „	+ 1·203
7 „ — „	+ 1·411	21 „ 2 „	+ 1·196
8 „ — „	+ 1·406	23 „ 4 „	+ 1·194
15 „ — „	+ 1·394	25 „ 3 „	+ 1·189
24 „ — „	+ 1·383	28 „ 2 „	+ 1·180
29 „ — „	+ 1·377	31 „ 9 „	+ 1·177
1 Tag 8 St.	+ 1·373	32 „ 9 „	+ 1·172
1 „ 14 „	+ 1·365	35 „ 9 „	+ 1·164
2 „ 1 „	+ 1·355	36 „ 9 „	+ 1·158
2 „ 7 „	+ 1·350	39 „ 8 „	+ 1·149
3 „ — „	+ 1·334	41 „ 4 „	+ 1·148
3 „ 7 „	+ 1·326	43 „ 6 „	+ 1·140
4 „ 3 „	+ 1·301	46 „ 6 „	+ 1·134
4 „ 8 „	+ 1·298	49 „ 2 „	+ 1·130
5 „ 3 „	+ 1·288	52 „ 8 „	+ 1·125
5 „ 7 „	+ 1·286	56 „ 2 „	+ 1·119
6 „ 4 „	+ 1·274	59 „ 7 „	+ 1·114
7 „ 1 „	+ 1·266	63 „ 8 „	+ 1·104
8 „ 3 „	+ 1·261	68 „ 2 „	+ 1·098
8 „ 8 „	+ 1·259	70 „ 2 „	+ 1·093
9 „ 3 „	+ 1·250	72 „ 9 „	+ 1·084
9 „ 8 „	+ 1·249	73 „ 2 „	+ 1·079
11 „ 7 „	+ 1·231	77 „ 15 „	+ 1·077
11 „ 14 „	+ 1·226	80 „ — „	+ 1·069
13 „ 4 „	+ 1·221	83 „ — „	+ 1·061
14 „ 3 „	+ 1·216	86 „ — „	+ 1·057
16 „ 2 „	+ 1·213	90 „ — „	+ 1·046

Diese Versuchsreihe zeigt einen wohl als stetig zu bezeichnenden zeitlichen Verlauf der Selbstentladung einer platinierten Anode und steht in dieser Hinsicht in Übereinstimmung mit dem oben zuerst erwähnten Boseschen Versuch[1]).

[1]) Ob der bei Versuch 5 hervortretende besonders geringe Potentialrückgang zwischen dem 39. und 41. Tage einen Haltepunkt bezeichnet, werden weitere Versuche lehren. — Anm. bei der Korrektur: Kurz nach Fertigstellung dieser Mitteilung erschienen Versuche von R. Lorenz und E. Lauber (Z. f. Elektroch. 15, 206), bei welchen vorher anodisch polarisierte, glatte oder platinierte Platinelektroden in einem Stromkreis zur Entladung kamen. Dabei wurde eine ganze Anzahl von Haltepunkten gefunden, welche R. Lorenz der elektromotorischen Betätigung bestimmter Platinoxyde zuschreibt. Die meisten liegen weniger positiv als 1 Volt und stimmen mit Haltepunkten überein, welche bei der Entladung von PtO_2 und PtO, bzw. ihrer Hydrate auch gefunden wurden (Lorenz und Spielmann, Z. f. Elektroch. 15, 349). Von den über 1 Volt beobachteten drei, zum Teil wohl noch fraglichen, Haltepunkten könnte nur einer, bei + 1·3 Volt, sich in Versuch 5 zeigen. Man sieht aber, dass er hier bei der Selbstentladung nicht hervortritt.

Auffallen muss es, dass hierbei der Potentialrückgang nicht nur die Werte 1·23 und 1·14 Volt, sondern auch den Wert 1·08 Volt ohne Aufenthalt überschreitet. Obige Versuchsreihe musste aus äussern Gründen abgebrochen werden, bevor sie zu einem konstanten Endwert geführt hatte. Auf meine Veranlassung hat Herr Dr. Grube den Versuch wiederholt und zwar bei 25°. Die Stetigkeit der Potentialabnahme trat auch hierbei wieder hervor, doch ergab sich jetzt ein langes, über 2 Wochen zu beobachtendes Verweilen des Potentials zwischen 1·09 und 1·08 Volt, dem dann ein weiterer langsamer Potentialrückgang folgte; der für das Sauerstoffpotential gewöhnlich angesprochene Wert dürfte somit auch beim zeitlichen Potentialrückgang einer mit Sauerstoff überladenen Elektrode als ausgeprägter Haltepunkt anzusehen sein. Die in Versuch 5 verzeichneten Abweichungen hiervon beruhen vielleicht auf einer Verunreinigung der Platinierung, als welche nach dem weiter unten zu erörternden Verhalten einer iridierten Elektrode Iridium vermutet werden kann.

Ist somit der am Ende von Versuch 5 beobachtete Potentialgang wohl nicht ganz der normale für eine platinierte Sauerstoffelektrode, so legen die Beobachtungen doch die Frage nahe, ob man wirklich berechtigt ist, den Wert 1·08 Volt des Sauerstoffpotentiales als den einer Sauerstoffelektrode zweiter Art anzusprechen, also als das Potential einer stabilen Sauerstoffverbindung des Platins, ähnlich wie es Lorenz und Hauser für die an Silber, Kupfer, Blei usw. beobachteten Sauerstoffpotentiale dargetan haben. Es bestehen mancherlei Gründe, welche die Bejahung dieser Frage bedenklich erscheinen und die Möglichkeit erwägen lassen, auch die von elementarem Sauerstoff einer platinierten Elektrode erteilten Potentiale auf stationäre Zustände zurückzuführen, in welchen Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit einer kleinen PtO_x-Konzentration sich die Wage halten. Die bekannte Unsicherheit des Sauerstoffpotentials auch nahe an 1·08 Volt spricht hierfür, wie besonders auch das Ansteigen des Sauerstoffpotentials auf + 1·12 bis 1·14 Volt und das freiwillige Wiederherabgehen auf 1·08 Volt, bzw. noch weniger positive Werte. Die über diese Erscheinung vorliegenden Literaturangaben besagen, dass eine ältere Platinierung den niedern, eine ganz frische hingegen den höhern Wert gibt; letzterer wird dabei erst mit der Zeit erreicht, doch bleibt dieses Potential nicht bestehen, sondern es geht allmählich von selbst auf 1·09 bis 1·08 Volt wieder herab. Nimmt man an, dass ein kleiner Gehalt an dem aus PtO_x entstehenden stabilen Platinoxyd die Bildungsgeschwindigkeit von PtO_x aus O_2 in stärkerm Masse verlangsamt, als es — unserer oben ausgesprochenen Vermutung nach — für seine

Zerfallsgeschwindigkeit geschieht, so würden auch jene Eigenheiten des Sauerstoffpotentials mit meiner Auffassung vereinbar[1]).

Für diese spricht weiter die von E. Bose[2]) gemachte Beobachtung, dass bei 100° die Selbstentladung lange vorpolarisierter, von Sauerstoff umgebener Platinelektroden ohne Aufenthalt über den Wert 1·08 Volt hinweggeht und sich einem Endwerte nähert, welcher zwischen 0·9 und 0·8 Volt liegen dürfte, bei diesen Versuchen aber nicht erreicht wurde.

Endlich legen auch einige über iridierte Sauerstoffelektroden gemachte, im nächsten Abschnitt mitzuteilende Beobachtungen einen Rückschluss auf das Vorhandensein eines stationären Zustandes in den platinierten Sauerstoffelektroden sehr nahe.

4. Das Verhalten von mit Iridiummohr überzogener Anoden.

Für iridierte Elektroden hat schon Westhaver[3]) festgestellt, dass an ihnen der Sauerstoff beträchtlich leichter, wenig über + 1·4 Volt, anodisch entweicht als am Platinmohr. Ferner ist das Potential des freien Sauerstoffes am Iridiumschwarz etwas niedriger als dort, nämlich die E. K. der Groveschen Kette in 0·1-norm. Schwefelsäure = 1·06 Volt. Dieser Wert ist vor dem am Platin ausgezeichnet durch rasche Einstellung, vor allem aber durch sichere Reproduzierbarkeit, sei es, dass man von einer zuvor anodisch polarisierten oder einer frisch hergestellten iridierten Elektrode ausgeht und sie, zum Teil in Sauerstoffgas stehend, bis zur zeitlichen Potentialkonstanz verfolgt; ein vorübergehendes Verweilen oder Ansteigen auf einen über 1·06 liegenden Wert findet hier nicht statt. Westhaver bemerkte aber, dass, wenn die Iridiumelektrode ganz in den Elektrolyten, 0·1-norm. Schwefelsäure, untertaucht, sie nicht mehr um 1·06, sondern nur noch um etwa 0·9 Volt positiver ist als Wasserstoff im gleichen Elektrolyten. Er ist dieser Erscheinung nicht näher nachgegangen. Da sie für die hier vertretene Auffassung über die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes wichtig erschien, wurde sie eingehender verfolgt.

---

[1]) Wilsmore gibt an, dass er in der Umgebung der auf 1·12 Volt gelangten Sauerstoffelektrode stets Wasserstoffsuperoxyd gefunden habe, und dass eine solche Elektrode nach Erneuerung des Elektrolyten nach ein paar Stunden wieder 1·075 bis 1·080 Volt zeigte. Wenn die frisch platinierten Elektroden noch etwas Wasserstoff enthielten, so musste dieser vom zugeleiteten Sauerstoff in H_2O_2 verwandelt werden, welches in kleiner Menge oxydierend auf Platin wirken kann, also das Potential steigern konnte. Da aber auch Bose an seinen vorher anodisch polarisierten Anoden beim Potential + 1·14 Volt Wasserstoffsuperoxyd fand, liegt die gedachte Möglichkeit der Erklärung des höhern Wertes des Sauerstoffpotentials mindestens nicht allgemein vor.

[2]) a. a. O. Tabelle 6 und 7.

[3]) a. a. O.

Das Überziehen von Platinelektroden mit festhaftendem Iridiumschwarz gelang Stähelin nur bei Benutzung sehr hoher kathodischer Stromdichten. Deshalb wurden hier Elektroden aus 0·5 mm starkem Platindraht benutzt und dieser zu einem Rechteck von 4×3 cm gebogen, über welches nach Art eines Fensterkreuzes noch zwei Drähte geschweisst waren. Eine solche Elektrode gab in einer schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung von 3 g kristallisiertem Natriumiridiumchlorid in 100 ccm mit 8 bis 10 Ampère in etwa 5 Sekunden einen sehr schönen, haltbaren Überzug von Iridiumschwarz. Da die Kapazität dieser Elektroden viel kleiner ist als die der vorher benutzten, mit Platinschwarz überzogenen Platinbleche, so wurde zum Vergleich eine der iridierten ganz ähnliche, platinierte Gitterelektrode hergestellt. Die folgenden Versuchsreihen zeigen zunächst, wie verschieden hohe Potentiale platinierte und iridierte Elektroden bei anodischer Polarisierung annehmen. Die zu untersuchenden Elektroden befanden sich zwischen zwei gleichgrossen platinierten Platinkathoden; da die Stromstärke konstant gehalten und der gleiche Elektrolyt, 2-norm. Schwefelsäure, von konstanter Temperatur (16°) benutzt wurde, so ist der Gang der Klemmenspannung dem des Anodenpotentials parallel.

Versuch 6.		Versuch 7.		Versuch 8.		Versuch 9.	
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt
Platinierte Drahtanode in 2-norm. H_2SO_4 Vorbehandlung kathodisch polarisiert Stromstärke 0·01 Ampère.				Iridierte Drahtanode in 2-norm. H_2SO_4 Vorbehandlung kathodisch polarisiert Stromstärke 0·01 Ampère.			
1 Min.	0·80	15 Sek.	0·45	15 Sek.	0·62	15 Sek.	0·62
2 „	0·90	30 „	0·56	30 „	0·65	30 „	0·66
3 „	1·01	1 Min.	0·72	1 Min.	0·75	45 „	0·68
4 „	1·20	2 „	0·86	2 „	0·81	1 Min.	0·71
5 „	1·34	3 „	0·95	3 „	0·95	2 „	0·77
6 „	1·43	4 „	1·07	4 „	1·15	3 „	0·82
7 „	1·46	5 „	1·28	8 „	1·36	4 „	0·84
9 „	1·52	6 „	1·40	12 „	1·48	5 „	0·85
10 „	1·56	7 „	1·44	15 „	1·54	10 „	0·90
15 „	1·66	9 „	1·49	20 „	1·59	20 „	0·94
20 „	1·73	10 „	1·54	25 „	1·62	30 „	0·98
25 „	1·74	12 „	1·60	30 „	1·63	35 „	1·07
30 „	1·76	17 „	1·69	45 „	1·64	37 „	1·20
1 St.	1·78	20 „	1·72	1 St. — Min.	1·64	38 „	1·29
3 „	1·83	25 „	1·75	2 „ — „	1·64	40 „	1·36
5 „	1·84	30 „	1·76	4 „ 30 „	1·65	45 „	1·43
		2 St. — Min.	1·81	5 „ — „	1·65	1 St.	1·59
		4 „ 40 „	1·83			3 „	1·62
						7 „	1·64
						20 „	1·67

Man erkennt, in Übereinstimmung mit Westhavers Beobachtungen, dass die Sauerstoffentwicklung am Iridiummohr beträchtlich leichter als am Platinmohr sich vollzieht, und dass für die Iridiumanoden, nachdem die Kathoden mit Wasserstoff beladen waren, und die Klemmenspannung den Betrag von 1·4 bis 1·5 Volt überschritten hatte, eine zwar deutliche, aber gegenüber der am Platin hervortretenden, geringere zeitliche Veränderlichkeit besteht.

Die Selbstentladung der bei diesen Versuchen geladenen Elektroden wurde wieder nach Übertragung in ganz frische Schwefelsäure durch Messung ihrer Potentiale gegen die Merkurosulfatelektrode bei 16⁰ verfolgt. Die gewonnenen Ergebnisse sind die folgenden:

Versuch 10.		Versuch 11.		Versuch 12.	
Zeit seit Unterbrechung der Ladung	Anodenpotentiale ε_h in Volt	Zeit seit Unterbrechung der Ladung	Anodenpotentiale ε_h in Volt	Zeit seit Unterbrechung der Ladung	Anodenpotentiale ε_h in Volt
Selbstentladepotent. d. platin. Drahtanode in 2-norm. H_2SO_4 im neuen Bade		Selbstentladepotentiale der iridierten Drahtanode in 2-norm. H_2SO_4 im neuen Bade			
vorher 5 St. geladen		vorher 5 St. geladen		vorher 20 St. geladen	
5 Min.	+ 1·552	5 Min.	+ 1·389	5 Min.	+ 1·446
9 „	+ 1·526	10 „	+ 1·352	10 „	+ 1·426
15 „	+ 1·491	15 „	+ 1·319	15 „	+ 1·415
20 „	+ 1·485	25 „	+ 1·271	25 „	+ 1·399
25 „	+ 1·471	30 „	+ 1·255	30 „	+ 1·391
30 „	+ 1·456	40 „	+ 1·221	45 „	+ 1·369
1 St.	+ 1·410	45 „	+ 1·206	1 St. — Min.	+ 1·353
2 „	+ 1·396	1 St. — Min.	+ 1·158	7 „ — „	+ 1·145
12 „	+ 1·265	1 „ 30 „	+ 1·090	19 „ — „	+ 1·004
14 „	+ 1·253	2 „ 5 „	+ 1·033	20 „ 30 „	+ 0·992
15 „	+ 1·247	2 „ 30 „	+ 1·002	22 „ 30 „	+ 0·978
22 „	+ 1·202	3 „ 20 „	+ 0·968	24 „ — „	+ 0·955
		3 „ 30 „	+ 0·965	25 „ — „	+ 0·943
		6 „ — „	+ 0·925	1 Tag 6 St.	+ 0·918
		7 „ — „	+ 0·913	1 „ 23 „	+ 0·912
		8 „ — „	+ 0·905	2 Tage	+ 0·910
		18 „ — „	+ 0·864	4 „	+ 0·879
		20 „ — „	+ 0·864	8 „	+ 0·867
		21 „ — „	+ 0·864	9 „	+ 0·867
				10 „	+ 0·867
				11 „	+ 0·866
				12 „	+ 0·865

Diese Versuche zeigen, dass in etwa 20 Stunden, in welcher Zeit eine platinierte Elektrode in ihrem Potentialrückgang bis + 1·2 Volt gelangt, die unter gleichen Umständen geladene iridierte Elektrode auf + 0·86 Volt herabgeht, dass auch an einer zweiten Elektrode nach besonders kräftiger anodischer Polarisierung, wenn auch erst nach einigen Tagen, der gleiche Wert erreicht wird, und dass dieser über Tage

hinaus ganz konstant bleibt. Wie die den Verlauf von Versuch 12 veranschaulichende Kurvenzeichnung (Fig. 2) dartut, geht das Potential ganz stetig bis zu diesem konstanten Betrage herab, ohne bei dem in gasförmigem Sauerstoff beobachteten, so sicher reproduzierbaren Werte + 1·06 Volt einen erkennbaren Haltepunkt zu geben.

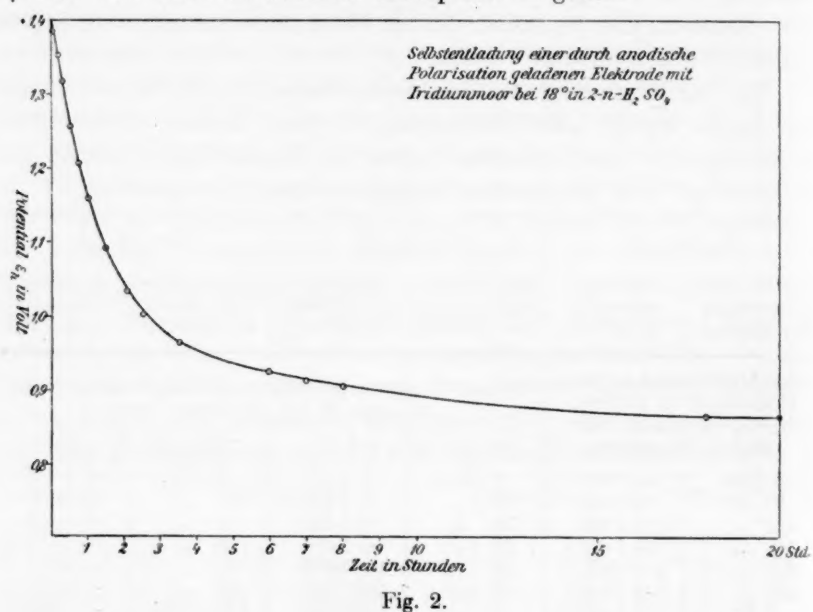


Fig. 2.

Zur Deutung dieser Erscheinungen darf man wohl auch dem Iridium die Eigenschaft zuschreiben, unter dem Einfluss von anodisch abgeschiedenem oder von molekularem Sauerstoff ein Primäroxyd IrO_y zu geben, welches mit überschüssigem Iridium eine einzige Phase zu bilden vermag. Nach der geringern Polarisierbarkeit iridierter Anoden und der raschen Selbstentladung solcher zu schliessen, muss IrO_y mit viel grösserer Geschwindigkeit als PtO_x in das zugehörige stabile Oxyd und Sauerstoff zerfallen. Wird dem raschen Zerfall von IrO_y nicht kräftig durch Rückbildung dieses Oxydes entgegengewirkt, so wird er sehr bald zu dem stabilen Endprodukt des Zerfalles von IrO_y oder doch wenigstens ganz in dessen Nähe führen. Bei unsern Versuchen war der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff offenbar zu lebhafterer Rückbildung von IrO_y nicht befähigt, sei es, dass er nicht lebhaft an die Elektrode gelangen konnte, sei es, dass gelöster Sauerstoff überhaupt die Bildung des Primäroxydes des Iridiums zu langsam vollzieht. Der bei der Selbstentladung hier schliesslich sich einstellende konstante Poten-

tialwert von + 0·86 Volt liegt daher mindestens nahe am Potential des aus IrO_y sich bildenden stabilen Iridiumoxydes, bzw. einer Lösung desselben in Iridiumschwarz, also jedenfalls nahe am Endwert der Selbstentladung des Primäroxydes. Sobald aber gasförmiger reiner Sauerstoff auf iridierte Elektroden einwirkt, und ihnen das Potential + 1·06 Volt erteilt, erzeugt er eine diesem Potential entsprechende IrO_y-Konzentration in der Elektrode, welche aber bei mangelnder Nachbildungsgeschwindigkeit nach unsern Versuchen sich rasch und stetig wieder vermindern müsste. Das Sauerstoffpotential + 1·06 Volt am Iridium erscheint hiernach bestimmt durch das Gegeneinanderwirken der Bildungsgeschwindigkeit von IrO_y aus reinem Sauerstoffgas und Iridiummohr und der Zerfallsgeschwindigkeit des Primäroxydes, entspricht also einem stationären Zustande und nicht dem Potential eines bestimmten, stabilen Iridiumoxydes. Es ist offenbar nur die viel grössere Beständigkeit von PtO_x, welche den Einblick in die wohl ganz analogen Verhältnisse des Sauerstoffpotentials an platiniertem Platin sehr erschwert.

Vergleicht man die drei durch einen stetigen Potentialabfall bei ihrer Selbstentladung ausgezeichneten Primäroxyde NiO_2, PtO_x, IrO_y miteinander, so erscheint PtO_x als dasjenige, welches mit der grössten, IrO_y als dasjenige, welches mit der kleinsten Trägheit seinen Übergang in das stabile System vollzieht. Eine grosse Neigung, homogene Systeme von sehr geringer Einstellungsgeschwindigkeit auf das Gleichgewicht zu bilden, haben L. Wöhler und W. Frey[1]) auch bei der Dissociation der Platinoxyde in der Hitze festgestellt, während die Iridiumoxyde nach L. Wöhler und Witzmann[2]) derartige Verzögerungen nicht zeigten.

5. Das Zustandekommen reversibeler Oxydationspotentiale.

Die Ursache, welche an platinierten oder iridierten Elektroden die Einstellung eines der freien Energie des Sauerstoffgases entsprechenden Potentials verhindert, suchen die vorstehenden Überlegungen darin, dass, ehe eine mit diesem Potential übereinstimmende Konzentration von PtO_x, bzw. IrO_y in der Elektrode erreicht ist, eine dieser voraufgehende Konzentration des Primäroxydes in ein stabiles Oxyd unter Freigabe eines Teiles ihres Sauerstoffes mit der gleichen Geschwindigkeit wieder zerfällt, mit welcher sie durch freien Sauerstoff eine Steigerung erfahren könnte. Es ist also diese eigenartige Beziehung des PtO_x, bzw. IrO_y zum freien Sauerstoff, welche dessen besonderes Verhalten bei seiner elektromotorischen Betätigung bedingt. Für be-

[1]) Z. f. Elektroch. **15**, 129 (1909).

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 97 (1908). — Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 338 (1908).

liebige andere Oxydationsmittel ist es hingegen denkbar, dass einerseits erst eine ihrer freien Energie entsprechende Konzentration von PtO_x mit der gleichen Geschwindigkeit erzeugt wird, mit welcher diese PtO_x-Konzentration von dem aus dem Oxydationsmittel entstehenden Reduktionsprodukt wieder verbraucht wird, und dass anderseits letzteres dabei das PtO_x seines ganzen Sauerstoffes beraubt und in Platin zurückverwandelt. Dann hätten wir es mit reversibelen Oxydationspotentialen zu tun. Solche sind ja häufig z. B. für Thalli—Thallo-, Ferri—Ferro-, Ceri—Cero-Lösungen[1], Chinon-Hydrochinon u. a. bekannt. Werden aber diese Voraussetzungen nicht erfüllt, so sind die beobachteten Potentiale keine reversibelen, und man versteht, warum bei Oxydationsmitteln an Platinelektroden derartiges so oft auftritt[2].

6. Das elektromotorische Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes.

Die Neigung des PtO_x, einen Teil seines Sauerstoffgehaltes freizugeben, wird unterstützt, wenn andere Stoffe, welche ebenfalls die Neigung zur Freigabe von Sauerstoff besitzen, mit ihm in Berührung kommen. Oxyde dieser Art sind Wasserstoffsuperoxyd und Ozon, vermutlich noch manche andern Stoffe wie Hypohalogenite, Überjodsäure u. a. Ihre Einwirkung auf Platin ist, wenn zunächst Wasserstoffsuperoxyd als Beispiel herangezogen wird, eine zwiefache: als Oxydationsmittel erzeugen sie das Primäroxyd, bzw. vermehren sie seine Konzentration, z. B.:

$$Pt + xH_2O_2 \rightarrow PtO_x + xH_2O; \qquad \text{(a)}$$

als Körper mit leicht abspaltbarem Sauerstoffatom entziehen sie solchen auch dem PtO_x, um molekularen Sauerstoff zu geben; nehmen wir PtO_2 als das stabile Platinoxyd an, so liesse sich der Vorgang durch die Gleichung wiedergeben:

$$PtO_x + (x-2)\,H_2O_2 \rightarrow PtO_2 + (x-2)\,O_2 + (x-2)\,H_2O. \qquad \text{(b)}$$

In ersterer Beziehung (Vorgang a) wirkt Wasserstoffsuperoxyd als Oxydations-, in letzterer (Vorgang b) als Reduktionsmittel. Man erkennt, dass die hier dem Wasserstoffsuperoxyd zugeschriebene Wirkung eine ganz ähnliche ist, wie diejenige, welche nach den Untersuchungen von

[1] Anm. bei der Korrektur: Vgl. zu diesen Potentialen R. Abegg u. J. Neustadt, Z. f. Elektroch. **15**, 264 (1909).

[2] Nach H. Thiele [Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4914 (1907)] geht Kaliumnitrat im ultravioletten Licht unter Sauerstoffabgabe in Kaliumnitrit über. Es wäre denkbar, dass unter solchen Umständen die Einstellung von Oxydationspotentialen auf ihre Gleichgewichtswerte begünstigt würde. Vgl. auch die Beobachtungen von E. Bose und H. Kochan, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 28 (1901).

Bredig und Walton[1]) bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Jodionen Platz greifen: Oxydation der Jodionen

$$H_2O_2 + J' \rightarrow H_2O + JO',$$

und Reduktion des intermediär gebildeten Hypojodits:

$$H_2O_2 + JO' \rightarrow H_2O + O_2 + J'.$$

Da, wie oben gesagt, auch das stabile Platinoxyd zu PtO_x oxydabel anzunehmen ist, erscheint die Analogie als vollkommen.

Die beiden Möglichkeiten für das elektromotorische Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes hat Haber[2]) schon eingehend erörtert an der Hand von Potentialen, welche er für Wasserstoffsuperoxydlösungen an glatten Platinelektroden gemessen hat. Die dabei beobachteten Tatsachen sind die folgenden: An glatten Platinelektroden, an welchen die freiwillige Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsuperoxyd besonders träge war, wurde — in Bestätigung einiger Messungen von Ihle[3]) — für grössere Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen ein höheres, für geringere ein tieferes Oxydationspotential beobachtet, während an solchen Elektroden, welche die Wasserstoffsuperoxydzersetzung lebhafter katalysierten, das höhere Oxydationspotential gerade der kleinern Wasserstoffsuperoxydkonzentration entsprach. Die erste Konzentrationsabhängigkeit ist diejenige für ein Oxydationsmittel, die letztere die für ein Reduktionsmittel. Haber und Grinberg deuten diese Erscheinungen dahin, dass der aus dem Wasserstoffsuperoxyd am Platin freigemachte Sauerstoff elektromotorisch wirkt, dass er aber gleichzeitig, in Gestalt von Atomen im Platin gelöst und befähigt nach $H_2O_2 + O \rightarrow H_2O + O_2$ mit Wasserstoffsuperoxyd zu reagieren, seine Konzentration in Berührung mit diesem Reagenz vermindern kann. „Für jede konstant bleibende Wasserstoffsuperoxydkonzentration wird sich also eine stationäre Sauerstoffkonzentration in der Platinoberfläche und damit ein konstantes Potential herausbilden.“ In den spätern Arbeiten erörtert Haber die Sachlage in der Darstellung, dass das Wasserstoffsuperoxyd nach zwei Vorgängen elektromotorisch tätig sein könne:

$$H_2O_2 \rightleftarrows 2\,OH' + 2\,\oplus$$

(Oxydationsvorgang, bzw. anodische H_2O_2-bildung),

[1]) Z. f. Elektroch. **9**, 114 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 185 (1904). Vgl. auch E. Abel, Z. f. Elektroch. **13**, 555 (1907).

[2]) F. Haber und S. Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 37 (1898); F. Haber, Z. f. Elektroch. **7**, 441 und 1051 (1901); Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 361 (1906); vgl. auch E. Bose, a. a. O. S. 23.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 119 (1897).

$$H_2O_2 \rightleftarrows O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus$$

(Reduktionsvorgang, bzw. H_2O_2-bildung durch Autoxydation).

Diese Gleichgewichte sind dabei als ideale Grenzfälle gedacht, denen beobachtete Potentialwerte von Wasserstoffsuperoxyd im allgemeinen nicht entsprechen, sondern auf welche hin nach der einen oder andern Richtung die beobachteten Werte verlaufen.

Die oben dargelegte Auffassung steht der ursprünglich von Haber und Grinberg ausgesprochenen Ansicht nahe und sucht mit dieser den Wechsel zwischen Oxydations- und Reduktionswirkung des Wasserstoffsuperoxydes zu veranschaulichen.

So lange die Geschwindigkeit von Vorgang (b) mangels grösserer Konzentration von PtO_x und bei kleiner Konzentration des Wasserstoffsuperoxydes klein ist, kann dieses sich als Oxydationsmittel betätigen. Daher steigert ein kleiner H_2O_2-Zusatz, wie Glaser[1]) und auch Wilsmore[2]) fanden, die E. K. der Groveschen Gaskette um einen kleinen Betrag. Diese Steigerung kann aber sicherlich, da Vorgang (b) nicht ausbleibt und praktisch zu Ende verläuft[3]), nur eine vorübergehende sein. Da aber H_2O_2 ein verhältnismässig schwaches Oxydationsmittel ist, anderseits der Zerfall des Wasserstoffsuperoxydes eine beträchtliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante besitzt, so braucht, wie ebenfalls Glaser sowohl wie Wilsmore fanden, die H_2O_2-Konzentration an einer Sauerstoffelektrode nur wenig vergrössert zu werden, damit deren Potential fällt, in überwiegendem Masse also Vorgang (b) und damit die Konzentrationsverminderung von PtO_x Platz greift. Nur, wenn durch besondere Umstände (wie an sehr glattem Platin) die Geschwindigkeit von (b) sehr verringert wird, kann auch bei grösserer H_2O_2-Konzentration Vorgang (a) sich durch eine Steigerung des Oxydationspotentiales bemerkbar machen. Ist etwa durch anodische Polarisierung einer Platinelektrode ein beträchtlicher Gehalt an PtO_x erteilt, so wird in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd an ihr lediglich Vorgang (b) in die Erscheinung treten, die in der Verminderung von PtO_x bestehende Selbstentladung der Elektrode eine beschleunigte sein.

Eine solche Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes haben Haber und Grinberg unter dem Einfluss sehr kleiner Mengen dieses Stoffes an glatten, anodisch polarisierten Platinelektroden beobachtet. Besonders

---

[1]) Z. f. Elektroch. 4, 374 (1898).

[2]) a. a. O.

[3]) G. Bredig und R. Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chemie 31, 258 (1899), vgl. bes. S. 290.

ders gut lässt sich die Erscheinung an platinierten Elektroden verfolgen. Die folgenden Versuche kennzeichnen die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf eine platinierte Elektrode, welche über Nacht in 2-norm.-H_2SO_4 anodisch polarisiert war. Für die Messung gelangten die untersuchten Elektroden in 300 ccm frische 2-norm.-H_2SO_4.

Selbstentladepotentiale der platinierten Platinanode in 2-norm. H_2SO_4 in neuem Bade von 18°, mit Rührwerk, mit und ohne H_2O_2-Zusatz.

Versuch 13. Ohne Zusatz von H_2O_2.		Versuch 14. Mit Zusatz von H_2O_2.	
Zeit seit Unterbrechung d. Ladung	Anodenpotentiale ε_h in Volt	Zeit seit Unterbrechung d. Ladung	Anodenpotentiale ε_h in Volt
5 Min.	+ 1·522	5 Min.	+ 1·512
10 „	+ 1·501	10 „	+ 1·501
15 „	+ 1·498		
20 „	+ 1·481	Zusatz 3 ccm $^1/_{1000}$-norm. H_2O_2	
25 „	+ 1·469		
30 „	+ 1·462	15 Min.	+ 1·474
35 „	+ 1·460	20 „	+ 1·468
40 „	+ 1·454	25 „	+ 1·456
45 „	+ 1·450	35 „	+ 1·442
1 St. — Min.	+ 1·442	45 „	+ 1·429
1 „ 15 „	+ 1·434	1 St. — Min.	+ 1·418
1 „ 30 „	+ 1·429	1 „ 05 „	+ 1·411
3 „ 15 „	+ 1·405	Zusatz 3 ccm $^1/_{100}$-norm. H_2O_2	
3 „ 30 „	+ 1·403		
4 „ — „	+ 1·398	1 St. 10 Min.	+ 1·192
4 „ 30 „	+ 1·394	1 „ 15 „	+ 1·109
5 „ — „	+ 1·388	1 „ 20 „	+ 1·047
		1 „ 30 „	+ 1·011
		1 „ 45 „	+ 0·970
		2 „ — „	+ 0·944
		2 „ 15 „	+ 0·930
		2 „ 30 „	+ 0·919
		3 „ — „	+ 0·908
		5 „ — „	+ 0·903
		6 „ — „	+ 0·903
		7 „ — „	+ 0·903

Wie man sieht, beschleunigt schon eine Konzentration von 10^{-5}-norm.-H_2O_2 die Selbstentladung der Elektrode sehr merklich, und die zehnfache Menge tut es in sehr beträchtlichem Masse. Dabei ist wieder der Potentialabfall ein stetiger; er führt hier aber infolge der gesteigerten Zerfallsgeschwindigkeit von PtO_x bis hinab zu einem bei etwa $\varepsilon_h = +0{\cdot}9$ Volt liegenden, nun für einige Stunden konstant bleibenden Potential. Ob dies der bei der Entladung zu erreichende Endwert ist, welcher nach der hier dargelegten Auffassung mit dem Gleichgewichtspotentiale des stabilen Platinoxydes, bzw. dem einer Lösung desselben in Platinmohr, zusammenfiele, muss weitern Versuchen vorbehalten bleiben. Diese werden vielleicht auch zeigen, in welcher Beziehung ein solcher Endwert zu dem an glattem Platin von Haber in

der Nähe von + 0·8 Volt gefundenen, bei weiterem Wasserstoffsuperoxydzusatz nicht mehr sinkenden Werte steht, in welchem Haber das dem Vorgang:

$$H_2O_2 \rightleftarrows O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus$$

entsprechende Gleichgewichtspotential vermutet.

Die Geschwindigkeit, mit welcher eine Wasserstoffsuperoxydlösung von gegebener kleiner Anfangskonzentration eine anodisch polarisierte, platinierte Elektrode von bestimmtem Anfangspotential entlädt, hängt ab von der Geschwindigkeit, mit welcher das dicht an der Elektrode verbrauchte H_2O_2 durch Diffusion Ersatz findet; sie wird also durch Bewegung des Elektrolyten vergrössert. Das hieraus sich ergebende Verhalten einer mit PtO_x beladenen Elektrode, bei Gegenwart von etwas H_2O_2 in bewegtem Elektrolyten ein niedrigeres Oxydationspotential zu zeigen als vor Einleitung des Durchrührens, findet man stets an einer platinierten Anode, wenn man nach Stromunterbrechung ihr Potential im gleichen Elektrolyten untersucht, in welchem sie polarisiert wurde. Es zeigte sich, dass kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, welche während der Elektrolyse nachweislich an der Kathode entstehen[1]), diese Erscheinung veranlassen. Deshalb wurden für die oben beschriebenen Versuche die anodisch beladenen Elektroden stets nach Stromunterbrechung sorglich abgespült und in frische Lösung gebracht.

7. Das elektromotorische Verhalten des Ozons.

Von gleichen Gesichtspunkten wie die Potentialbildung durch Wasserstoffsuperoxyd ist auch diejenige durch gelöstes Ozon zu betrachten. Luther und Inglis[2]) haben gezeigt, dass auch Ozonlösungen durch platiniertes Platin zersetzt werden. Dem die Konzentration des PtO_x erhöhenden Oxydationsvorgange:

$$Pt + xO_3 \rightarrow PtO_x + xO_2 \qquad (c)$$

wird also auch hier ein die Zerfallsneigung des PtO_x fördernder Reduktionsvorgang entgegen wirken, welcher etwa durch die Gleichung:

$$PtO_x + (x-2)O_3 \rightarrow PtO_2 + 2(x-2)O_2 \qquad (d)$$

zum Ausdruck gelangen könnte.

An platinierten Elektroden hängt nach Luther und Inglis das Potential des Ozons von der Durchrührung der Lösung ab, und zwar

[1]) M. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2434 (1882); F. Richarz und C. Lonnes, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 145 (1896).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 203 (1903); vgl. auch L. Gräfenberg, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 297 (1902); A. Brand, Ann. d. Phys. [IV] **9**, 468 (1902).

erhält man, entgegengesetzt wie mit Wasserstoffsuperoxyd beim Rühren höhere, bei Ruhe niedere Oxydationspotentiale. Dies zeigt, dass hier Vorgang (c) für die Potentialbildung der überwiegende ist und Vorgang (d) von geringerer Geschwindigkeit ist, als der analoge vom Wasserstoffsuperoxyd bewirkte. Immerhin ist er an platiniertem Platin von solchem Umfang, dass eine gegebene Ozonlösung an diesem ein geringeres Oxydationspotential zeigt als an glatten Platinelektroden. Wenn auch die an solchen gemessenen Potentiale befriedigende Reproduzierbarkeit und zeitliche Konstanz aufweisen, so werden wir sie doch wiederum nicht als Gleichgewichtspotentiale des Ozons ansprechen dürfen, sondern nur als stationäre Zustände, in denen eine PtO_x-Konzentration in der Elektrodenoberfläche herrscht, wie sie dem Unterschiede in der Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit des PtO_x unter dem Einflusse des gelösten Ozons entspricht.

Zu dieser Auffassung ist kürzlich St. Jahn[1]) gelangt, da er durch seine Versuche feststellen konnte, dass tatsächlich die von gelöstem Ozon einer glatten Platinelektrode ertheilten Potentiale nicht die Gleichgewichtspotentiale sind. Durch Ozon wird nämlich eine saure Kobaltosulfatlösung in erheblichem Masse zu Kobaltisulfat oxydiert. Das Potential einer solchen, welche durch längere Einwirkung eines Stromes von ozonisiertem Sauerstoff hergestellt war, ist nun ein um 0·08 bis 0·09 Volt positiveres als das, welches die gleiche Ozonkonzentration in kobaltfreier Schwefelsäure liefert, während es höchstens diesem hätte gleich sein dürfen, wenn es sich bei ihm um ein Gleichgewicht handelt.

Dass die Potentialbildung durch Sauerstoff und durch Ozon eine ganz analoge ist, findet darin seine Bestätigung, dass, wie Luther und Inglis und neuerdings wieder St. Jahn feststellten, am Iridium für Ozon ein geringeres Oxydationspotential als am glatten Platin gefunden wird, entsprechend der grössern Zersetzungsgeschwindigkeit von IrO_y, und dass eine voraufgehende anodische Sauerstoffbeladung einer glatten Platinelektrode das an dieser zu erreichende Ozonpotential herabsetzt, ganz wie das Sauerstoffpotential an alten, oxydhaltigen Platinelektroden stets unter dem an frischen Elektroden zu erreichenden Werte bleibt.

8. Die anodische Sauerstoffentwicklung an glatten Platinanoden.

Wenn die von mir vertretene Ansicht das elektromotorische Verhalten des Sauerstoffes, des Wasserstoffsuperoxydes und des Ozons von gleichen Gesichtspunkten aus wie die elektrolytische Sauerstoff-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **60**, 292 (1908); Jahn knüpft dabei ausdrücklich an die Stähelinsche Dissertation an.

entwicklung und die von dieser den Anoden erteilten Sauerstoffbeladungen zu betrachten erlaubt, so ist doch zu betonen, dass die elektrolytische Sauerstoffentwicklung bisher nur soweit in Betracht gezogen ist, als sie an platinierten und iridierten Anoden, bzw. an Nickelanoden vor sich geht. Während aber an letztern, auch wenn sie dem Auge ganz metallisch glänzend erscheinen, für die Sauerstoffentwicklung kein nennenswert höheres Potential herrscht, als wenn sie mit sichtbaren Überzügen von Nickelsuperoxyd bedeckt sind, erfordert die Sauerstoffentwicklung an glatten Iridium-, besonders aber an glatten Platinanoden ein sehr viel höheres Potential, als wenn sie mit Iridium-, bzw. Platinschwarz überzogen sind. Wenn nun die Sauerstoffentwicklung in den letztern Fällen als über unbeständige Primäroxyde hinweg erfolgend angenommen wird, so erscheint es schwer verständlich, warum diese nicht ähnlich wie Spuren von Nickelsuperoxyd auf glatten Nickelanoden auch auf glatten Platin- und Iridiumanoden das Potential der Sauerstoffentwicklung massgebend beeinflussen, zumal man weiss, dass auch auf glattem Platin bei anodischer Sauerstoffentwicklung stets ein Jod ausscheidender Oxydüberzug entsteht. Einige nähere Beobachtungen über die Sauerstoffentwicklung an glatten Platin- und Iridiumanoden sind aber vielleicht geeignet, um zu zeigen, dass das scheinbar so verschiedenartige Verhalten besonders der glatten und platinierten Platinanoden doch nicht dazu nötigt, wesentliche Unterschiede in der Art der anodischen Sauerstoffentwicklung in beiden Fällen anzunehmen.

Folgende Beobachtungen kennzeichnen die zur Sauerstoffentwicklung aus Kalilauge an glatten und platinierten Anoden bei gewöhn-

Elektrolyt 2-norm. KOH. Stromstärke 0·3 Ampère. D_A = 0·01 Amp./qcm.

Versuch 15. Temperatur 16°.		Versuch 16. Temperatur 17°.	
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt
Glattes Platin.		Platiniertes Platin.	
15 Sek.	1·60	15 Sek.	1·10
30 „	2·10	30 „	1·70
1 Min.	2·30	1 Min.	1·72
2 „	2·41	2 „	1·73
3 „	2·47	3 „	1·75
4 „	2·49	4 „	1·76
5 „	2·51	5 „	1·78
10 „	2·58	10 „	1·80
15 „	2·61	15 „	1·82
20 „	2·62	30 „	1·88
30 „	2·62	1 St. — Min.	1·94
1 St. — Min.	2·62	2 „ — „	2·03
2 „ — „	2·62	3 „ — „	2·05
4 „ — „	2·62	4 „ — „	2·06

licher Temperatur erforderlichen Potentiale; arbeitet man mit konstanter Stromstärke und Stromdichte und mit platinierten Kathoden, so zeigt wieder der Verlauf der Klemmenspannung den des Anodenpotentials.

P. Stähelin beobachtete nun, dass bei gesteigerter Temperatur auch an einer glatten Platinanode die Sauerstoffentwicklung bei Potentialen vor sich gehen kann, welche ganz in der Nähe der an platinierter Anode herrschenden liegen. Solche niedern Werte werden aber stets nur im Anfang der Polarisierung beobachtet; nach einiger Zeit steigt auch hier das Anodenpotential schnell auf die höhern Beträge an, wie sie bei gewöhnlicher Temperatur für glattes Platin kennzeichnend sind. Damit die Erscheinung hervortritt, muss man von einer frisch ausgeglühten, glatten Anode ausgehen, während längere kathodische Vorpolarisierung oder Auskochen in Salzsäure sie verhindert und auch hier ein sofortiges Einsetzen hoher Anodenpotentiale hervorruft. Die folgenden Beobachtungen kennzeichnen die Erscheinungen.

Glatte Platinanoden A und B in 2-norm. *KOH*. Stromstärke 0·3 Ampère.
Stromdichte 0·01 Amp./qcm. Temperatur 75°.

Versuch 17. Anode A geglüht.		Versuch 18. Anode B geglüht.	
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt
15 Sek.	1·70	15 Sek.	1·50
30 „	1·71	30 „	1·70
1 Min.	1·71	1 Min.	1·77
2 „	1·71	2 „	1·77
4 „	1·71	3 „	1·77
10 „	1·71	5 „	1·77
15 „	1·72	10 „	1·77
20 „	1·73	15 „	1·78
30 „	1·77	25 „	1·81
35 „	1·78	30 „	1·85
40 „	1·79	35 „	1·90
45 „	1·81	40 „	1·95
50 „	1·85	45 „	2·00
55 „	1·90	55 „	2·15
1 St. — Min.	1·95	1 St. — Min.	2·17
1 „ 5 „	1·99	3 „ — „	2·32
1 „ 10 „	2·02	4 „ 30 „	2·33
1 „ 15 „	2·10		
1 „ 30 „	2·19		
3 „ — „	2·25		
4 „ — „	2·27		

Steigert man die Stromdichte auf 0·017 Amp./qcm oder erniedrigt man die Temperatur auf 50°, so nimmt das Anodenpotential auch an ausgeglühten Elektroden sofort die höhern Werte an.

Noch viel deutlicher und ohne eine so grosse Empfindlichkeit gegen verschiedene äussere Umstände treten diese Erscheinungen an

glatten Platinelektroden hervor, wenn man an ihnen einen Oxydationsvorgang sich abspielen lässt, welcher natürlich, damit es sich nach wie vor um sauerstoffentwickelnde Anoden handelt, nicht allen anodisch abgeschiedenen Sauerstoff verbrauchen darf. Ein hierfür sehr geeigneter Vorgang ist die Oxydation von ameisensaurem zu kohlensaurem Natrium in alkalischer Lösung. Der Gang des Anodenpotentials an glatten Platinanoden bei der Elektrolyse einer Lösung, welche 2 Mol *KOH* und 1 Mol HCO_2Na in 1 Liter enthielt, ergibt sich aus den im folgenden angegebenen Klemmenspannungen; zugleich wurden auch nach dem bekannten Verfahren des Vergleiches der Zellengase mit den aus einem Knallgasoculometer entweichenden die jeweiligen Stromausbeuten des Oxydationsvorganges bestimmt.

Man erkennt bei höherer Temperatur und kleinerer Stromdichte zwei scharf voneinander sich abhebende Zustände der Anode: einer mit niedrigem Potential und niederer Stromausbeute, der andere mit hohem Potential und hoher Ausbeute. Wo der erstere hervortritt, bleibt er nur vorübergehend bestehen und geht nach kürzerer oder längerer Zeit fast sprungweise in letztern über. Die Kurvenzeichnung Fig. 3 (S. 265), ver-

Elektrolyt: 2-norm. *KOH*, 1-norm. HCO_2Na.
Vorbehandlung: geglüht.

Versuch 19. Temp. 16°. Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0·033 Amp./qcm			Versuch 20. Temp. 16°. Stromstärke 0·3 Amp. Stromdichte 0·01 Amp./qcm			Versuch 21. Temp. 16°. Stromstärke 0·1 Amp. Stromdichte 0·003 Amp./qcm		
Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarb.	Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarb.	Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarb.
30 Sek.	2·38		15 Sek.	1·90		15 Sek.	2·01	
1 Min.	2·48		30 „	2·15		30 „	2·08	
2 „	2·58		1 Min.	2·18		1 Min.	2·11	
3 „	2·68		2 „	2·28		5 „	2·17	
5 „	2·77		3 „	2·32		10 „	2·28	
10 „	2·83		4 „	2·38		15 „	2·32	
15 „	2·88		5 „	2·40		30 „	2·41	
25 „	2·91	94·5	10 „	2·52		45 „	2·47	
31 „	2·91		15 „	2·59	84·9	1 St. — M.	2·49	83·7
36 „	2·92	95·4	20 „	2·67		1 „ 10 „	2·51	
42 „	2·92		40 „	2·70		1 „ 15 „	2·51	92·0
1 St. — M.	2·94	96·2	51 „	2·73	92·1	2 „ 10 „	2·58	
1 „ 6 „	2·94		1 St. 11 M.	2·76		2 „ 15 „	2·58	95·2
1 „ 14 „	2·94	96·2	1 „ 18 „	2·76	96·2	3 „ 10 „	2·60	
1 „ 20 „	2·94		1 „ 38 „	2·77		3 „ 15 „	2·62	95·2
1 „ 23 „	2·94	96·7	1 „ 45 „	2·77	96·4	4 „ 10 „	2·62	
1 „ 30 „	2·94		2 „ — „	2·77		4 „ 15 „	2·62	95·3
1 „ 48 „	2·94	96·6	4 „ 22 „	2·77	96·1	5 „ 10 „	2·63	
1 „ 54 „	2·94		4 „ 42 „	2·77		6 „ 10 „	2·63	95·7
2 „ — „	2·94					10 „ — „	2·63	

anschaulicht diese Erscheinungen nach den sie sehr gut kennzeichnenden Versuchen Nr. 20 und 24, welche mit $D_A = 0{\cdot}01$ Amp./qcm bei 16° und 75° durchgeführt wurden. Das niedrige Anodenpotential tritt umso leichter auf und bleibt umso länger bestehen, je niedriger die Stromdichte und je höher die Temperatur ist; bei gewöhnlicher Temperatur tritt es selbst bei $D_A = 0{\cdot}003$ Amp./qcm nicht mehr ein, und bei 75° bleibt es für $D_A = 0{\cdot}033$ Amp./qcm ganz aus und macht schon im Beginn der Elektrolyse dem höhern Potential Platz. Von der Vorbehandlung der Anode werden hier die Erscheinungen nur wenig beeinflusst.

Der Umstand, dass diese beiden Zustände existieren, zeigt, dass nicht das glatte Platin an sich das zur Sauerstoffentwicklung an ihm erforderliche hohe Anodenpotential bedingt; daraus folgt, dass es nicht lediglich im Sinne der von F. Haber und R. Russ[1]), sowie kürzlich von H. G. Möller[2]) gegebe-

Vorbehandlung: kathodisch polarisiert.

Versuch 22. Temp. 75°. Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0·033 Amp./qcm			Versuch 23. Temp. 75°. Stromstärke 0·5 Amp. Stromdichte 0·017 Amp./qcm			Versuch 24. Temp. 75°. Stromstärke 0·3 Amp. Stromdichte 0·01 Amp./qcm		
Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarb.	Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarb.	Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarb.
15 Sek.	2·13		15 Sek.	1·65		1 Min.	1·69	
30 „	2·18		1 Min.	1·75		3 „	1·69	
1 Min.	2·19		3 „	1·75		5 „	1·70	14·9
3 „	2·27		5 „	1·77	9·7	15 „	1·70	
5 „	2·29	74·6	15 „	1·79		30 „	1·70	16·8
11 „	2·34		20 „	1·80	9·7	45 „	1·70	
15 „	2·37		30 „	1·82		1 St.— M.	1·70	17·2
30 „	2·40	74·8	35 „	1·83	9·6	1 „ 20 „	1·70	
37 „	2·42		45 „	1·88		1 „ 30 „	1·73	20·5
45 „	2·44	77·4	1 St.— M.	1·90		1 „ 50 „	1·79	
53 „	2·45		1 „ 15 „	1·97		2 „ — „	1·82	29·2
1 St.— M.	2·47	81·8	1 „ 25 „	2·07	39·5	2 „ 20 „	1·99	
1 „ 6 „	2·48		1 „ 30 „	2·20		2 „ 30 „	2·05	74·3
1 „ 14 „	2·50	81·8	1 „ 40 „	2·22	66·7	2 „ 50 „	2·12	
1 „ 21 „	2·51		1 „ 50 „	2·29		3 „ — „	2·16	87·2
1 „ 35 „	2·52	88·1	2 „ 1 „	2·30	78·1	3 „ 20 „	2·19	
1 „ 43 „	3·53		1 „ 11 „	2·31		4 „ — „	2·26	94·1
1 „ 54 „	2·53	89·4	2 „ 30 „	2·34	82·9	4 „ 30 „	2·28	
2 „ — „	2·54		2 „ 35 „	2·37		4 „ 50 „	2·28	
2 „ 19 „	2·58	89·1	3 „ — „	2·40		5 „ — „	2·28	92·4
4 „ 30 „	2·65		3 „ 40 „	2·45	83·6	5 „ 20 „	2·28	
4 „ 36 „	2·65	92·8	4 „ — „	2·48		6 „ — „	2·28	
4 „ 41 „	2·65	92·2	5 „ — „	2·50				
			6 „ 45 „	2·50	84·4			
			7 „ — „	2·50				

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 270 u. ff. (1904).

[2]) Ann. d. Physik [IV] **25**, 725 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 226 (1908).

nen Darlegungen die der Abscheidung gasförmigen Sauerstoffes am glatten Platin entgegenwirkenden Kapillarkräfte sind, welche die hohe Überspannung des Sauerstoffes an ihm bedingen. Da ferner mit dem höhern Potential auch die höhere Stromausbeute[1]) sich vereinigt, so entfällt auch eine Erklärung, welche die hohen Potentiale an sauerstoffentwickelnden glatten Platinanoden etwa auf einen Übergangswiderstand zurückführen würde.

Vorbehandlung: kathodisch polarisiert.

Versuch 25. Temp. 75°. Stromstärke 0·1 Amp. Stromdichte 0·003 Amp./qcm			Versuch 26. Temp. 75°. Stromstärke 0·3 Amp. Stromdichte 0·01 Amp./qcm			Versuch 27. Temp. 90°. Stromstärke 0·3 Amp. Stromdichte 0·01 Amp./qcm		
Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in °/₀ der Stromarb.	Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in °/₀ der Stromarb.	Zeit seit Beginn d. Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in °/₀ der Stromarb.
1 Min.	1·70		15 Sek.	1·65		1 Min.	1·72	
5 „	1·70		1 Min.	1·68		12 „	1·72	
40 „	1·70	37·0	4 „	1·68		22 „	1·72	
1 St.41 M.	1·70		6 „	1·70		30 „	1·74	
3 „ 10 „	1·72	41·4	27 „	1·72		35 „	1·74	31·7
5 „ 59 „	1·72		35 „	1·73	23·5	36 „	1·75	
7 „ 7 „	1·72	40·0	50 „	1·74		1 St.19 M.	1·76	32·2
7 „ 47 „	1·72	44·3	1 St.— M.	1·75	24·8	1 „ 40 „	1·82	
12 „ 14 „	1·74	39·7	1 „ 12 „	1·78		1 „ 53 „	1·88	77·2
12 „ 59 „	1·76		1 „ 20 „	1·79		2 „ 04 „	1·92	
14 „ 19 „	1·78		1 „ 45 „	1·85	23·8	2 „ 12 „	1·92	
14 „ 36 „	1·80		2 „ — „	2·01		2 „ 19 „	1·95	
14 „ 56 „	1·84		2 „ 30 „	2·10	86·4	2 „ 32 „	1·96	
15 „ 1 „	1·87		2 „ 51 „	2·12		4 „ 11 „	1·97	94·8
15 „ 14 „	1·94		3 „ — „	2·13	90·1	4 „ 27 „	1·99	
15 „ 59 „	2·05		3 „ 20 „	2·13		4 „ 35 „	2·00	96·1
16 „ 4 „	2·06	46·8	5 „ 30 „	2·21	93·0	4 „ 55 „	2·00	
16 „ 24 „	2·08		6 „ — „	2·21	93·0	5 „ 07 „	2·00	95·8
17 „ 2 „	2·12					5 „ 27 „	2·00	
17 „ 14 „	2·15	77·3				5 „ 32 „	2·00	95·4
17 „ 39 „	2·16					5 „ 52 „	2·00	
24 „ 39 „	2·30	97·3						
26 „ 24 „	2·33	98·8						
27 „ 29 „	2·34							
27 „ 59 „	2·34	99·1						
29 „ 14 „	2·34							
29 „ 29 „	2·34	99·6						
30 „ 29 „	2·34							

[1]) Die Versuche zeigen auch, dass höhere Elektrolyttemperatur bei niederm Anodenpotential erheblich geringere Ausbeute als hohes Anodenpotential bei niederer Temperatur gibt. Sie widerlegen also die von F. Kaufler (Z. f. Elektroch **13**, 633 [1907] und **14**, 321, 737, 749 [1908]) ausgesprochene, inzwischen schon von E. Müller (Z. f. Elektroch. **13**, 681 [1907] und **14**, 429 [1908]; vgl. auch H. G. Möller, Zeitschr. f. physik. Chemie a. a. O. S. 231, Anm. 5) als unvereinbar mit den Tatsachen nachgewiesene Ansicht, dass die Wirkung der Überspannung von *H* oder *O* für die elektrolytische Reduktion, bzw. Oydation nur auf einer an den Elektroden hervorgerufenen Temperatursteigerung beruhe.

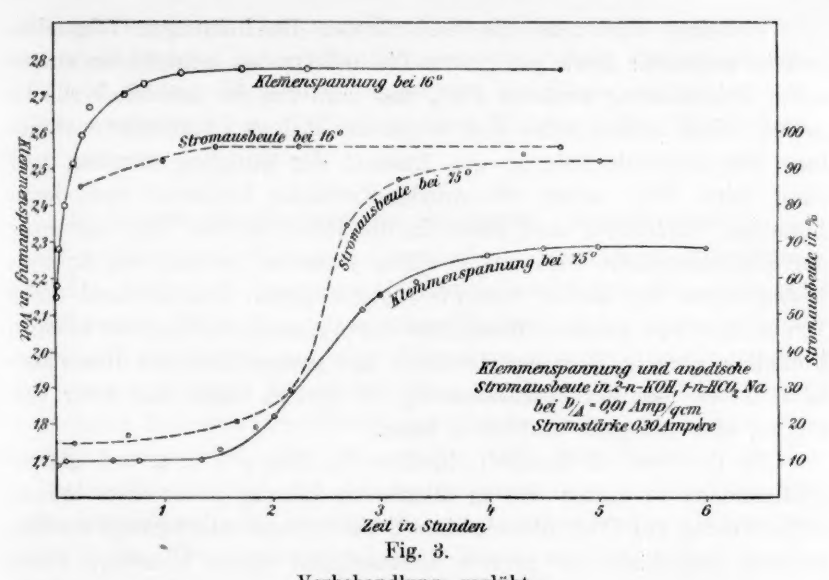


Fig. 3.

Vorbehandlung: geglüht.

Versuch 28. Temperatur 50°.			Versuch 29. Temperatur 90°.		
Stromstärke 0·3 Amp.			Stromdichte 0·01 Amp./qcm		
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit
15 Sek.	1·99			1·70	
30 „	2·01		4 Min.	1·70	
1 Min.	2·02		9 „	1·70	
2 „	2·01		13 „	1·70	25·8
5 „	1·98		17 „	1·70	
10 „	1·94		37 „	1·70	26·2
15 „	1·92	12·3	42 „	1·70	
20 „	1·91		54 „	1·70	
25 „	1·92		1 St. 12 Min.	1·70	27·4
30 „	1·94		1 „ 32 „	1·70	25·4
35 „	1·98	13·1	1 „ 56 „	1·71	
55 „	2·06		2 „ 4 „	1·71	24·5
1 St. — Min.	2·06	19·7	2 „ 9 „	1·72	
1 „ 15 „	2·09		2 „ 24 „	1·73	32·7
1 „ 30 „	2·18	41·0	2 „ 40 „	1·73	
1 „ 50 „	2·22		3 „ — „	2·02	
2 „ — „	2·28	60·4	3 „ 13 „	2·10	
2 „ 25 „	2·34		3 „ 21 „	2·14	69·8
2 „ 31 „	2·38	70·6	3 „ 38 „	2·18	
2 „ 55 „	2·41		3 „ 41 „	2·18	77·1
3 „ — „	2·42		3 „ 45 „	2·20	
3 „ 40 „	2·49	76·9	4 „ 5 „	2·22	80·1
4 „ — „	2·50	85·1	4 „ 19 „	2·22	
5 „ 25 „	2·55	90·1	4 „ 40 „	2·22	
5 „ 40 „	2·57				
6 „ — „	2·57	93·6			

Vielleicht darf man die beobachteten Erscheinungen folgendermassen auslegen: Auch auf glatten Platinelektroden entsteht bei anodischer Polarisierung zunächst PtO_x und wird von der Anodenoberfläche gelöst. Diese Lösung muss aber wegen der kleinen Oberflächenentwicklung der Elektrode bald in den Zustand der Sättigung kommen und dann wird PtO_x selbst die Anodenoberfläche bedecken und deren Potential beträchtlich und rasch in die Höhe treiben. Die Sättigung der Platinoberfläche wird um so später eintreten, je mehr die Arbeitsbedingungen den Zerfall von PtO_x begünstigen. Deshalb sind hohe Temperatur und niedere Stromdichte der Aufrechterhaltung der niedern Potentiale günstig. Nur ein Ausdruck der grossen Trägheit dieses Zerfalles ist es, dass der Potentialanstieg am glatten Platin sich zwar verzögern, aber nie ganz ausbleiben kann.

Ob der von C. Marie[1]), R. Ruer[2]), Frary[3]) u. a. auf glatten Platinanoden in saurer wie in alkalischer Lösung beobachtete braune Oxydüberzug mit PtO_x übereinstimmt, kann zurzeit nicht gesagt werden, ist aber angesichts der grossen Beständigkeit dieser Überzüge wenig wahrscheinlich; eher könnte man ein Zersetzungsprodukt von PtO_x darin vermuten. Die wenigen bisher nach dieser Richtung unternommenen Versuche zeigten, dass unter Stromdurchgang die Potentiale der mit solchen Oxydbeschlägen versehenen Anoden sich nur wenig unterhalb denen von glatten Anoden hielten und denen der platinierten fern lagen.

Diese Auffassung kann und soll das Verhalten glatter Platinelektroden nicht erschöpfend zusammenfassen, denn dieses wird ja keineswegs nur von einem Faktor bestimmt. Sie soll nur einen ersten Versuch darstellen, die Erscheinungen an den sauerstoffentwickelnden platinierten und glatten Platinanoden in nähere Beziehung zu einander zu setzen. Dass an einer mit PtO_x überzogenen Elektrode für die Sauerstoffentwicklung besondere Kapillarkräfte zu überwinden sein werden, dass diese je nach dem angrenzenden Elektrolyten, bzw. den aus ihm entladenen Anionen wechselnde sein können, liegt auf der Hand. Wenn auch über die Grösse der hierdurch bedingten Spannungsbeträge heute noch nichts ausgesagt werden kann, so erscheint es doch nicht von vornherein ausgeschlossen, dass die namentlich von Erich Müller

---

[1]) Compt. rend. **145**, 117 (1907) und **146**, 475 (1908).

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 309 (1908).

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 2247 (1907); vgl. auch A. Thiel, Z. f. Elektroch. **14**, 201 (1908).

und seinen Mitarbeitern[1]) festgestellten beträchtlichen Änderungen, welche das Anodenpotential in sauren Lösungen an glatten Platinelektroden auf Zusatz gewisser Elektrolyte, namentlich von Fluor- oder Chlorionen erfährt, wenigstens zum Teil nach dieser Richtung ihre Begründung finden können.

9. Die Sauerstoffentwicklung an glatten Iridiumanoden.

Wenn man das Verhalten sauerstoffentwickelnder glatter Platinelektroden durch Annahme eines Überzuges von PtO_x auf ihnen deutet, so wird man die Erscheinungen an sauerstoffentwickelnden glatten Iridiumanoden mit der Entstehung eines Überzuges von IrO_y in Zusammenhang bringen dürfen. Es entsteht dann die Frage, in welcher Weise die grössere Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Primäroxydes hier sich kundgibt. Diese wird, wie sich erwarten lässt, dazu führen, dass die der Potentiallage an iridierten Anoden entsprechenden niedern Potentialwerte beständiger sein werden als die entsprechenden Werte am glatten Platin. Die folgenden mit einer Anode aus Iridiumblech in der

Iridiumanode in 2-nom. KOH.
Vorbehandlung: kathodisch polarisiert.

Versuch 30. Temp. 17°. Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0·033 Amp./qcm		Versuch 31. Temp. 17°. Stromstärke 0·5 Amp. Stromdichte 0·017 Amp./qcm		Versuch 38. Temp. 17°. Stromstärke 0·3 Amp. Stromdichte 0·01 Amp./qcm	
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt
15 Sek.	1·80	15 Sek.	1·83	1 Min.	1·84
1 Min.	2·12	1 Min.	1·92	2 „	1·88
2 „	2·21	2 „	2·00	3 „	1·90
3 „	2·29	3 „	2·06	5 „	2·01
4 „	2·34	5 „	2·12	10 „	2·09
5 „	2·39	10 „	2·21	15 „	2·14
7 „	2·46	15 „	2·29	20 „	2·18
10 „	2·50	30 „	2·33	30 „	2·23
15 „	2·56	45 „	2·36	1 St. —Min.	2·30
20 „	2·58	1 St.	2·38	1 „ 30 „	2·33
25 „	2·59	2 „	2·40	2 „ — „	2·35
30 „	2·60	4 „	2·40	2 „ 30 „	2·37
1 St. —Min.	2·62	5 „	2·40	3 „ — „	2·38
2 „ — „	2·63			5 „ — „	2·38
2 „ 30 „	2·63				
3 „ — „	2·63				
4 „ — „	2·63				
5 „ — „	2·63				
6 „ — „	2·63				

[1]) E. Müller, Z. f. Elektroch. **7**, 516 (1901); **10**, 64 (1904); E. Müller und A. Scheller, Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 112 (1905).

Iridiumanode in 2-norm. *KOH*.
Vorbehandlung: kathodisch polarisiert.

Versuch 33. Temp. 75°. Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0·033 Amp./qcm		Versuch 34. Temp. 75°. Stromstärke 0·5 Amp. Stromdichte 0·017 Amp./qcm		Versuch 35. Temp. 75°. Stromstärke 0·3 Amp. Stromdichte 0·01 Amp./qcm	
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt
15 Sek.	1·68	15 Sek.	1·60	15 Sek.	1·30
1 Min.	1·70	1 Min.	1·67	30 „	1·58
2 „	1·71	2 „	1·67	1 Min.	1·61
3 „	1·72	3 „	1·68	2 „	1·62
4 „	1·73	5 „	1·68	5 „	1·63
5 „	1·74	10 „	1·69	10 „	1·64
10 „	1·75	15 „	1·70	15 „	1·64
15 „	1·76	30 „	1·71	30 „	1·65
30 „	1·78	45 „	1·72	1 St.	1·68
1 St. —Min.	1·80	1 St. —Min.	1·73	2 „	1·70
2 „ — „	1·83	1 „ 30 „	1·74	4 „	1·73
2 „ 30 „	1·84	2 „ — „	1·76	5 „	1·73
6 „ — „	1·89	3 „ — „	1·77		
		3 „ 30 „	1·78		
		4 „ — „	1·78		
		5 „ — „	1·78		

Iridiumanode in 2-norm. *KOH* + 1-norm. *HCOONa*.
Vorbehandlung: kathodisch polarisiert.

Versuch 36. Temperatur 16°. Stromstärke 1 Amp. Stromdichte 0·033 Amp./qcm			Versuch 37. Temperatur 37°. Stromstärke 0·3 Amp. Stromdichte 0·01 Amp./qcm		
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit
15 Sek.	2·08		30 Sek.	1·60	
1 Min.	2·28		1 Min.	1·87	
3 „	2·32		4 „	1·89	
4 „	2·38		7 „	2·02	
5 „	2·41		10 „	2·10	62·5
10 „	2·51		17 „	2·19	
17 „	2·57		28 „	2·28	76·5
30 „	2·60	87·7	32 „	2·29	
35 „	2·61		35 „	2·31	
42 „	2·62	87·7	51 „	2·35	
50 „	2·62		58 „	2·37	76·0
57 „	2·62	87·7	1 St. 22 Min.	2·40	
2 St. —Min.	2·63		1 „ 37 „	2·41	81·7
2 „ 11 „	2·63	89·4	2 „ 32 „	2·42	
2 „ 22 „	2·63		2 „ 49 „	2·42	81·5
2 „ 29 „	2·63	88·9	2 „ 56 „	2·42	
2 „ 38 „	2·63		3 „ 13 „	2·42	81·7
2 „ 45 „	2·63	89·6	3 „ 18 „	2·42	
3 „ — „	2·63		3 „ 34 „	2·42	82·0
3 „ 53 „	2·63	89·5	3 „ 53 „	2·42	82·8
4 „ — „	2·63		4 „ 10 „	2·42	

Iridiumanode in 2-norm. KOH + 1-norm. $HCOONa$.
Vorbehandlung: kathodisch polarisiert.

Versuch 38. Temperatur 75°.
Stromstärke 1 Amp.
Stromdichte 0·033 Amp./qcm

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit
1 Min.	1·78	
2 „	1·79	
3 „	1·79	
5 „	1·79	
10 „	1·79	35·5
15 „	1·82	
21 „	1·82	
37 „	1·82	46·1
43 „	1·88	
50 „	1·89	64·9
56 „	1·90	
1 St. —Min.	1·91	
1 „ 35 „	1·93	
1 „ 42 „	1·93	
2 „ — „	1·95	70·0
2 „ 7 „	1·95	
2 „ 35 „	1·95	69·8
2 „ 43 „	1·96	
3 „ — „	1·96	69·9
3 „ 7 „	1·96	
5 „ — „	1·97	68·4
5 „ 19 „	1·97	
5 „ 20 „	1·97	

Versuch 39. Temperatur 75°.
Stromstärke 0·3 Amp.
Stromdichte 0·01 Amp./qcm

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit
1 Min.	1·62	
2 „	1·62	
5 „	1·62	
7 „	1·62	
10 „	1·63	
15 „	1·63	31·3
29 „	1·64	
34 „	1·64	27·4
53 „	1·64	
1 St. 13Min.	1·65	30·5
1 „ 34 „	1·65	
1 „ 45 „	1·68	36·9
2 „ 15 „	1·68	
2 „ 30 „	1·68	39·0
2 „ 51 „	1·68	
3 „ 14 „	1·68	
6 „ 59 „	1·71	50·0
7 „ 20 „	1·71	
7 „ 38 „	1·71	50·7
7 „ 59 „	1·71	
17 „ 30 „	1·75	

Iridumanode in 2-norm. KOH + 1-norm. $HCOONa$.
Vorbehandlung: kathodisch polarisiert.
Versuch 40. Temperatur 62—63°.
Stromstärke 0·3 Amp. Stromdichte 0·01 Amp/qcm

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit
1 Min.	1·68	
2 „	1·72	
5 „	1·77	
10 „	1·79	
15 „	1·81	43·1
25 „	1·85	
30 „	1·87	41·4
40 „	1·88	
1 St. — Min.	1·89	81·4
1 „ 20 „	1·90	
1 „ 30 „	1·92	84·1
1 „ 50 „	1·93	
4 „ — „	1·95	
4 „ 40 „	1·96	86·2
5 „ — „	1·96	

gleichen Weise wie am glatten Platin ausgeführten Versuche lehren, dass in der Tat auch am Iridium für die anodische Sauerstoffentwicklung zwei verschiedene Potentiallagen bestehen, deren tiefere wieder etwa die an iridierten Elektroden zur Sauerstoffentwicklung erforderliche ist. Diese letztere aber bleibt bei 75° zumal bei kleiner Stromdichte sehr lange bestehen; ein Ansteigen auf die hohe Potentiallage tritt hier nicht mehr ein.

Ein Vergleich der höhern Potentiallagen an glattem Platin und glattem Iridium zeigt in Bestätigung früherer Feststellungen von Piguet und mir[1]), dass unter sonst gleichen Bedingungen stets am Platin das höhere Potential herrscht. Dies hat zur Folge, dass Oxydationsvorgänge, welche auf besonders hohe Anodenpotentiale angewiesen sind, wie z. B. die Persulfatbildung, am Platin mit besserer Stromausbeute verlaufen als am Iridium; sie betrug nach Versuchen von A. Bültemann[2]) z. B. bei der Elektrolyse von Ammoniumsulfat an einer 4 qcm Oberfläche bietenden Platinspirale mit 1·0 Ampère 77 bis 88%, an einer gleich grossen Iridiumspirale aber nur 20%. Anderseits ist bei der niedern Potentiallage bei 75° die Oxydationswirkung auf Natriumformiat am Iridium günstiger als am Platin; dies führt zu der Deutung, dass die Geschwindigkeit, mit welcher IrO_y in der diesem Potential entsprechenden Konzentration jenes Salz zu oxydieren vermag, grösser ist als die, mit welcher PtO_x unter ähnlichen Bedingungen wirkt.

10. Zusammenfassung.

1. Eine durch anodische Polarisierung mit Sauerstoff beladene platinierte Platinelektrode zeigt, sich selbst überlassen und vollkommen in sauerstoffdurchströmte Schwefelsäure tauchend, ein zeitlich langsam und stetig bis zum Sauerstoffpotential (+ 1·09 bis 1·08 Volt, gegen H_2 im gleichen Elektrolyten) abnehmendes Potential.

2. Bei analoger Behandlung einer mit Iridiumschwarz überzogenen Anode tritt ebenfalls, aber viel rascher als beim Platin, stetiger Potentialrückgang ein, welcher aber nicht bei dem an einer teilweise von Sauerstoffgas umspülten Iridiumanode zu beobachtenden Sauerstoffpotential (1·06 Volt gegen H_2 im gleichen Elektrolyten) Halt macht, sondern erst bei $\varepsilon_h = + 0{\cdot}86$ Volt in 2-norm. H_2SO_4 sein Ende erreicht.

3. Zur Deutung wird die Anschauung entwickelt, dass bei anodischer Sauerstoffentwicklung labile Primäroxyde, analog NiO_2, aus Platin und Iridium entstehen und mit den fein verteilten Metallen eine homo-

[1]) A. a. O.

[2]) Dissertation, Dresden 1905, S. 79—84.

gene Phase nach Art einer Lösung bilden. Diese Oxyde (PtO_x bzw. IrO_y) zersetzen sich dann wie NiO_2 freiwillig unter Freigabe eines Teiles ihres Sauerstoffes und unter Zurücklassung beständiger Oxyde. Sie bestimmen, so lange sie anwesend sind, das elektromotorische Verhalten der Elektroden; ihre stetige Konzentrationsverminderung verursacht den stetigen, zeitlichen Potentialrückgang. Das Primäroxyd des Platins muss dann viel träger zerfallen als das des Iridiums.

4. Es wird versucht, auch das elektromotorische Verhalten des freien Sauerstoffes, des Wasserstoffsuperoxydes und des Ozons darauf zurückzuführen, dass unter dem Einfluss dieser Körper die gedachten Primäroxyde in den Elektroden entstehen. Die Resultierenden aus Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten bestimmen gewisse Konzentrationen des Primäroxydes und damit die Potentialwerte der Elektrode; diese bleiben daher z. B. am Platin unterhalb der Gleichgewichtspotentiale, welche jene Oxydationsmittel der Elektrode erteilen würden, wenn PtO_x beständig wäre und seine Konzentration mit ihnen ins Gleichgewicht setzte. Diese für Ozon auch von St. Jahn entwickelte Anschauung scheint vielen Tatsachen angepasst.

5. Die bei anodischer Sauerstoffentwicklung an glattem Platin oder Iridium bekannte starke Erhebung des Potentials über die an platinierten oder an iridierten Anoden herrschenden Beträge tritt nicht unter allen Umständen ein. Bei höherer Temperatur und niederer Stromdichte treten — beim glatten Platin stets vorübergehend, beim glatten Iridium dauernd — auch die für die fein verteilten Metalle kennzeichnenden Potentiallagen ein.

6. Es wird die Auffassung erörtert, dass glatte Platin- oder Iridiumanoden, welche auf das hohe Potential gelangt sind, oberflächlich mit den Primäroxyden gesättigt und von diesen bedeckt sind. Die grössere Beständigkeit der niedern Potentiallage an glatten Iridiumelektroden hätte dann wieder ihren Grund in der grössern Zerfallsgeschwindigkeit des Primäroxydes des Iridiums.

Dresden, März 1909.

The electrical conductivity of liquid ammonia solutions. III[1].

By

Edward C. Franklin.

(With 5 figures in text.)

The discovery of the unexpected conductivity behavior of methylamine solutions[2]) has led the writer again to take up the measurement of the electrical conductivity of liquid ammonia solutions in order to determine whether or not certain of these solutions exhibit a similar abnormal behavior.

As will be seen by reference to the paper by Franklin and Gibbs, the molecular conductivity of silver nitrate solutions in methylamine at first rises with increasing dilution, reaches a maximum value, thence falls to a minimum, again to rise toward a maximum after the familiar manner of salts in aqueous solution. Later measurements, as yet unpublished, by Mr. D. H. Hoogland have shown that entirely similar conductivity curves are characteristic of solutions of potassium iodide, lithium nitrate, lithium chloride, trinitraniline and metadinitrobenzene in methylamine.

These curves, for which a tentative explanation has been given by Franklin and Gibbs[3]), are especially interesting for the reason that they apparently express the general conductivity of many solutions as will appear from the following.

A search through the literature of conductivity measurements has revealed the fact that in at least three other investigations[4]) entirely similar conductivity maxima and minima have been recorded.

[1]) Franklin and Kraus, Amer. Chem Journ. **23**, 277 and Journ. Amer. Chem Soc. **27**, 181.

[2]) Franklin and Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1389.

[3]) Loc. cit.

[4]) Flüssiges Schwefeloxyd als Lösungsmittel: Walden und Centnerszwer, Bull. Acad. Imp. des Scienc. de St. Pétersbourg [5] **15**, 17; Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, and Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 145. Electrical Conductivity of Solutions in Liquid Iodine: Lewis and Wheeler, Proc. Amer. Acad. Arts and Scienc. **41**, 419. The Electrical Conductivity of Solutions of Organic Acids in Liquid Hydrogen Chloride and Bromide: Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1416.

I. Solutions in liquid sulfur dioxide.

The first measurements given by Walden and Centnerszwer in their voluminous monograph include some concentrated solutions of potassium iodide, and here is found a conspicuous example of these characteristic variations in the conductivity curve, as the following mean values taken from their paper show.

Molecular conductivity of potassium iodide in liquid sulphurdioxide.

$V =$	0·5	1	2	4	8	16	32
$\mu =$	32·8	42·9	44·9	42·0	35·6	37·0	41·3
$V =$	64	128	256	512	1024	2048	
$\mu =$	48·3	57·5	70·4	86·7	105·5	126·0	

The conductivity values are seen to rise to a maximum at a dilution of two litres per mol, thence to decline to a minimum at eight litres per mol, after which the rise is continuous.

In the case of no other solute were measurements made at greater concentration than $V = 8$, and in but one case other than potassium iodide is there any indication of the effect under discussion. Ammonium sulfocyanate was found to give the molecular conductivity values, 9·2, 8·5, 8·8 and 10·0 respectively for the dilutions, 8, 16, 32 and 64, thus showing a minimum but no maximum. It is safe to assume, however, that at greater concentration ammonium sulfocyanate will give a conductivity maximum and furthermore, that a majority of such solutes as are sufficiently soluble to permit of measurement at high concentration, will be found to give variations in the molecular conductivity similar to those shown above for potassium iodide solutions. In a later paper[1]) Walden notes a „periodical change" in the molecular conductivity of triphenylmethyliodide in liquid sulfur dioxide and suggests that the observed behavior may be due to chemical action between the solute and solvent. An inspection of the data shows that the periodicity observed consists in the exhibition of the familiar maximum and minimum of conductivity with increasing dilution.

II. Solutions of potassium iodide in liquid iodine.

Lewis and Wheeler's investigations have shown that potassium iodide dissolves freely in liquid iodine and that the solutions thus formed are good conductors of electricity. The points of especial interest in this connection are, first, the fact that with increasing dilution the molecular conductivity values rise to a conspicuous maximum, then

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 456.

decline, and second, that there are very distinct indications of a minimum of conductivity in the more dilute solutions. Since measurements were not carried far beyond the minimum, and especially in view of the uncertainty attaching to measurements on the more dilute solutions, the authors very naturally make no especial comment on this portion of their curve.

III. Solution in liquid halogen acids.

The studies of McIntosh and Archibald[1]) and of Archibald[2]) upon the liquid halogen acids have shown these liquids to possess marked power as ionizing solvents. It appears furthermore from these studies that the general form of the molecular conductivity curves of solutions in these solvents is that of diminishing conductivity with increasing dilution. Nevertheless there are a number of cases in which a minimum was observed, others in which a maximum appears, while in one especially interesting instance, namely that of salicylic acid in solution in liquid hydrochloric acid, we find a solution which simulates the behavior of methylamine solutions in a striking manner. Starting with a value of 1269 units at a dilution of two litres per mol, the molecular conductivity rises with dilution until a maximum of 1314 units is reached at $V = 3{\cdot}33$, thence declines to a minimum of 720 units at $V = 40$, thence rises again continuously until, at $V = 1000$, the conductivity reaches the value of 1687 units.

In addition to the above described examples of abnormal conductivity comportment there is also found in the literature a considerable number of instances in which the deviations from normal behavior on the part of the conductivity curves extend so far as to include in certain cases the maximum only, in others, the minimum only, while in still others only the descending portions of the complete curves have been observed.

IV. Solutions in amylamine.

Since amylamine is a homologue of methylamine a general resemblance between the two solvents is to be expected. This resemblance, modified of course by the more limited power of amylamine as an electrolytic solvent, shows itself in the measurements of the conductivity of solutions of silver nitrate, cadmium iodide and ferric chloride in the latter solvent. From an inspection of the data obtained by

[1]) Phil. Trans. (A) **205**, 120.
[2]) Loc. cit.

Kahlenberg and Ruhoff[1]) it appears that solutions of silver nitrate give a conductivity maximum but no minimum, while the two latter salts give conductivity values which fall continuously with dilution. The failure of the former salt to show a minimum is due, presumably, to the fact that measurements were not carried to a sufficiently high dilution, while in the case of the latter salts the range of dilution was not great enough to reveal either a maximum or minimum.

V. Metallic cyanides in liquid ammonia.

In their work on the electrical conductivity of liquid ammonia solutions, Franklin and Kraus[2]) discovered that solutions of certain metallic cyanides behave abnormally in that their molecular conductivities show a decided fall with increasing dilution. In the case of zinc cyanide a pronounced conductivity minimum was observed while mercuric cyanide and cyanacetamide give distinct indications of such a minimum. That a maximum as well as a minimum molecular conductivity is characteristic of metallic cyanides in ammonia solution is proved by the behavior of silver cyanide in concentrated solutions as recorded on a later page of this paper. The conductivity curve for silver cyanide was not pushed to a sufficiently high dilution to realize a final rise for the reason that the resistance of the solution became so great as to render further measurements uncertain. Since however the observations of Franklin and Kraus show that the molecular conductivity of other cyanides increases at high dilutions, a similar behavior on the part of silver cyanide may be predicted.

Solutions in mixed solvents. Jones and Carroll's[3]) measurements of the conductivity of hydrochloric acid in mixtures of methyl alcohol and water show a continuous depression of the molecular conductivity of solutions in fifty per cent mixtures of the two solvents, while in a mixture containing ninety per cent alcohol a final maximum conductivity is apparently reached at the surprisingly low dilution of 158 litres per mol. It seems fair to predict that the extension of measurements to solutions of greater and less concentration will result in revealing the characteristic maximum and minimum points of the conductivity curve. Indeed there are some indications of such behavior in the data given by Jones and Carroll as will be obvious from an inspection of their work.

[1]) Journ. Phys. Chem. **7**, 254.

[2]) Loc. cit.

[3]) Carnegie Institution of Washington, Pub. No. **80**, 51.

Other abnormal conductivity curves. In view of what has been said above it seems fair to assume in those cases[1]) where a fall in molecular conductance has been observed to accompany increasing dilution, that only the descending portion of the general curve has been realized, and, that in those cases in which the solubility and conductivity relations permit, the characteristic maxima and minima may be expected.

The results obtained in this investigation, showing that the unique conductivity curves discussed above are also characteristic of certain liquid ammonia solutions, follow the description which will now be given of the apparatus used.

The apparatus.

The conditions which must be realized for making measurements of the conductivity of electrolytic solutions that are at all accurate are well known, and, with ordinary solvents are not particularly difficult of achievement. In the case of such a solvent as liquid ammonia, however, with its low boiling point, and its objectionable properties when turned loose in the atmosphere of the laboratory in too large quantity, a somewhat complicated method of procedure is necessary if results at all accurate are to be attained. The following described apparatus, a very considerable improvement on that used by Franklin and Kraus, has been devised and found to answer the purpose very satisfactorily.

The thermostat. The conductivity cell *Q* figure 1, is kept at constant temperature in a bath of liquid ammonia contained in the Dewar cylinder *P*, and maintained at a constant temperature by an adaptation of the familiar method of Ostwald. A description of the adaptation may be found in a paper by Franklin and Cady on the subject of ionic velocities in liquid ammonia[2]). In figure 1 of the present paper, *N* and *N'* are the bulb and stem respectively of the air thermometer. Tube *M* is for introducing liquid ammonia into the bath. Tube *L* is for emptying the bath after the completion of a series of measurements. The tube *O* is for the escape of ammonia gas. A toluene thermometer which had been tested at the Reichsanstalt is shown at *S*. It is hung from a glass hook sealed into the side of the conductivity cell.

[1]) Kablukoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 429; Euler, ibid. **28**, 623; Sackur, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1242; Plotnikoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 220; Walden, ibid. **43**, 385 and **54**, 141.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 499.

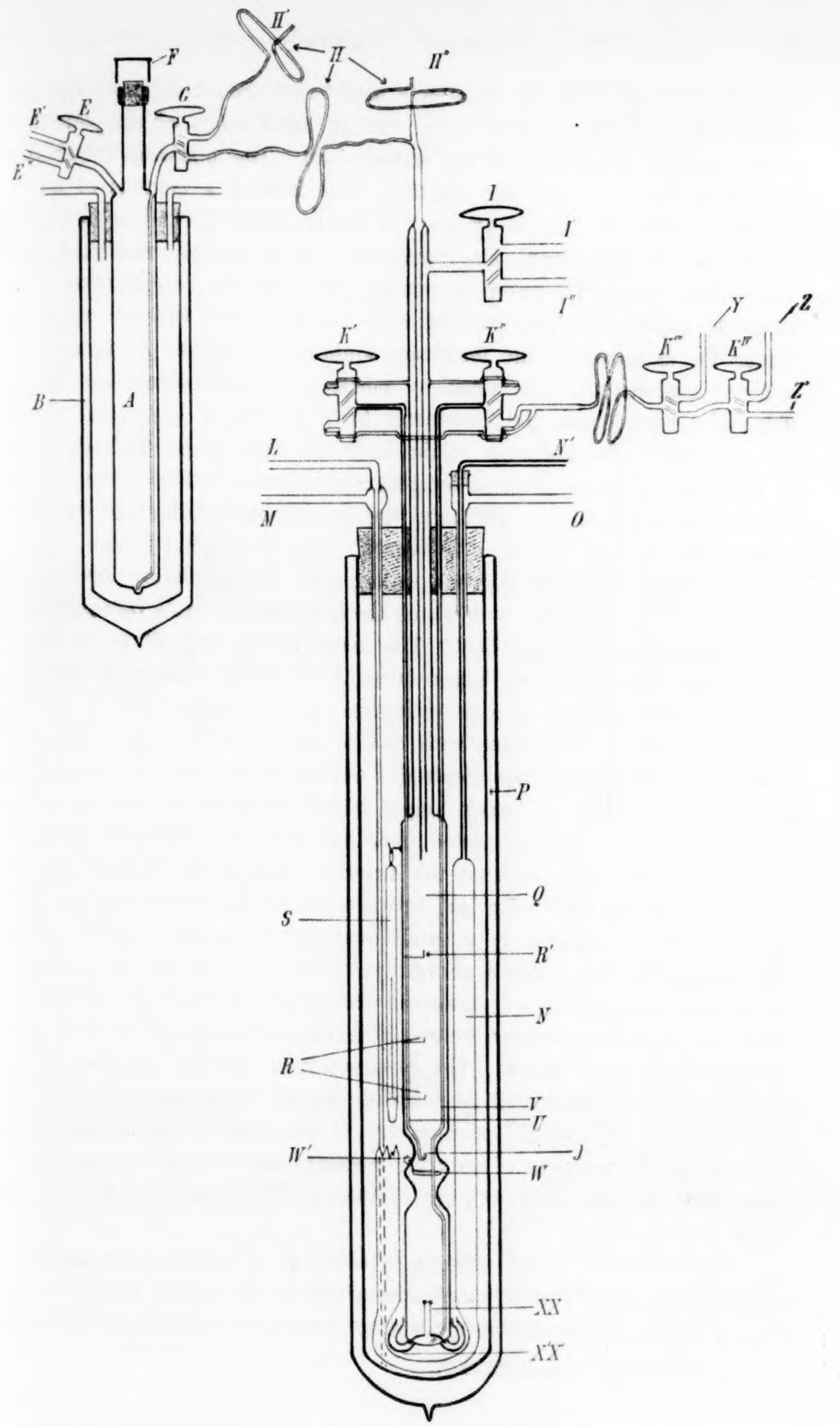


Fig. 1.

It is worth while to mention a slight deviation from the constant temperature device, as used by **Franklin** and **Cady**, which permits a more accurate regulation of the temperature. The platinum tetrahedra shown at *d* (fig. 2 l. c.) are omitted, and instead a current of air is drawn through the liquid by way of the *a* and *D* (*L* and *O* in figure accompanying this paper). The current is kept in constant motion during the periods when the pump is out of action by the introduction of a shunt of capillary tubing parallel with the main exit tube as it passes under the armature of the telegraph sounder. Accurate adjustment to a given temperature is attained by means of a thumbscrew set into a side tube sealed into the barometer tube *H'* (fig. 1 l. c.) just above the stopcock. The behavior of the bath left little to be desired, since it could be set at any desired temperature between -33.5°, the boiling point of ammonia, and -70°; and the temperature maintained constant within one to two tenths of a degree. The thermometer used, which was graduated to whole degrees, rather than the regulating device, set the limit to the accuracy with which the temperature could be controlled.

The conductivity cell. The conductivity cell *Q* is provided with three electrodes, two larger ones, *XX*, at the bottom of the cell for use with solutions of high resistance, and a smaller one *W*, above, which is used in connection with one of the lower electrodes for good conducting solutions. These electrodes are connected with the measuring apparatus by means of heavy copper wires passing down through tubes (not shown in the figure) sealed over the platinum electrode stems at *X'X'* and *W'*, and reaching the exterior through the rubber stopper at the top of the bath. Contact between the copper wires and the electrode stems is secured by a small quantity of mercury in the tubes. The constriction of the cell above the electrode *W*, is for the purpose of securing more accurate settings on the pointer *J*, as will be described later, while the constriction below increases the resistance between this electrode and those below. The passages from the two capillary tubes *UV*, the use of which will be described under "Manipulation", through the stopcocks *K'* and *K''* respectively to the neck of the conductivity cell are for the purpose of securing pressure equilibrium between these tubes and the cell. The volumes of the cell to the pointers *J*, 1, 2 and 3 are known.

The solvent. Pure solvent is obtained by distilling commercial liquid ammonia, after the manner described by **Franklin** and **Kraus**[1]), from a stock cylinder containing sodium amide, filtering the gas through

[1]) Journn. Amer. Chem. **23**, 277.

an asbestos filter and condensing either in an accessory receiver or directly into the conductivity cell. Solvent of a specific conductivity below $0{\cdot}15 . 10^{-6}$ Kohlrausch units is easily obtained.

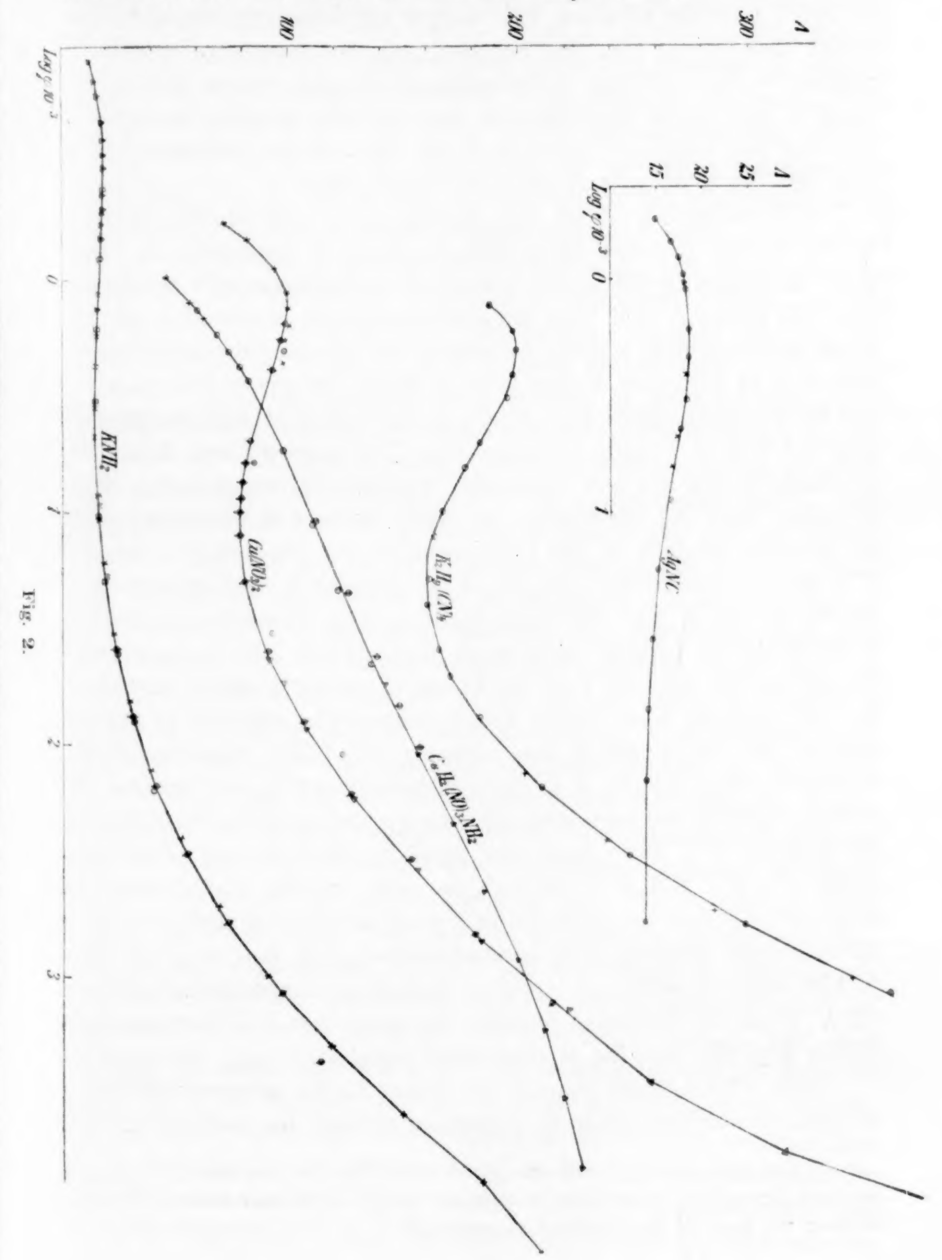


Fig. 2.

The accessory cell A. The solutions are made up in this cell and then transferred to the conductivity cell. In the case of a majority of solutes the solution may be made up in the conductivity cell directly, in which case the tubulure with stopper and brass cap becomes a part of the conductivity cell. The accessory cell was necessary, however, in making up the solutions of potassium amide and sodium amide, and, since it was found convenient in use and also provided a means of avoiding any lodgment of solute in the neck of the resistance cell, it was used for a number of other solutes as well.

Manipulation. With this preliminary survey of the apparatus, it will be easy to follow the details of a series of measurements. Operations are begun by filling the thermostat *P*, the Dewar tube *B*, surrounding the accessory cell, and the condensing bath (*J*, Fig. 1 l. c.) with liquid ammonia from a stock cylinder of the commercial product, drawn first into an accessory Dewar tube in order that the violent escape of gas which accompanies the release of the liquid at high temperature may not unduly disturb the apparatus. The accessory cell *A*, and the conductivity cell are now thoroughly washed. To this end pure liquid is drawn from the condensing receptacle by way of the glass spiral[1] *H'* and the stopcock *G*, the liquid entering the cell quietly if stopcock *E* is closed, with vigorous stirring if the stopcock is open by way of *E'* for the escape of gas. The wash liquid is then transferred to the conductivity cell by turning the stopcock *G* to deliver into the latter, after having set the stopcock *I* for the escape of ammonia gas by way of *I''*, and the stopcock *E* to deliver hydrogen gas under pressure on the surface of the liquid within the accessory cell. The wash liquid thus transferred from the cell *A* to the conductivity cell is removed from the latter by turning hydrogen pressure upon the surface of the liquid through the stopcock I^{I} *I*, and opening the capillary tube *V* by way of the stopcocks K^{II}, K^{III} and K^{IV}, through the exit tube *Z*, and into a flask arranged to deliver the ammonia as it evaporates into a carboy of water. For thorough cleaning of all parts of the two cells, they are filled completely, and a quantity of liquid is allowed to escape through the gas exits. When the resistance between the electrodes *XX* becomes sufficiently high the washing is considered complete.

With now a small quantity of solvent in the accessory cell *A*, a weighed quantity of solute is introduced through the neck of the cell,

[1]) The glass spirals *H*, and the spirals connecting the stopcocks K^{II} and K^{III} are used for making connections in order that there may be some freedom of motion between the parts of the apparatus so connected.

a wide necked funnel carrying the solute well toward the lower end of the cell. The tubulure is then closed by means of a cork stopper which is held in position against the internal pressure, at times considerable, by screwing down the brass cap *F*. Such a quantity of solvent as is necessary for complete solution is then drawn from the receiver, through H^{I} and *G*, after which the solution is transferred to the conductivity cell in the manner described above for the pure solvent. The solution is completely removed from the cell *A*, by successive washings with small quantities of the solvent. With the solution transferred to the conductivity cell, and at constant temperature, it remains only to adjust the surface to one of the calibration points *R*, and to measure the resistance. This adjustment is usually accomplished by beginning with the surface of the solution below the pointer, distilling ammonia into the solution by the route, *Y*, K^{III}, K^{II} and the capillary tube *V*, until the pointer is just covered, and then bringing the pointer to the surface by a current of pure, dry hydrogen brought from the generator by way of *Z*, K^{IV}, K^{III}, K^{II} and *V*. During these operations the gas exit II^{II}, is opened or closed as the exigencies of the operations may require. The commotion caused by the condensing ammonia gas and the stirring action of the hydrogen insures thorough homogeneity of the solution. After temperature equilibrium with the thermostat has been established, the resistance of the solution is measured, the well known method of Kohlrausch with alternating current and telephone being used. In order now to dilute the solution, solvent is drawn from the condenser by way of the glass spiral H^{II}, until the surface of the solution approaches, but does not reach, the next calibration pointer. The surface of the solution is then adjusted to the pointer and the resistance is measured after the manner described above. This operation is repeated until the last pointer is reached when it becomes necessary to remove a known portion of the solution from the cell. To do this, hydrogen pressure is turned on to the surface of the solution through the stopcock $I^{I}I$, and stopcocks K^{I}, K^{II}, K^{III} and K^{IV} are set to deliver liquid from the cell into the waste flask. As the surface of the solution approaches the pointer *J*, the stopcock K^{II}, is turned through 180°, thus checking the speed with which the cell is emptying and allowing the liquid within the capillary tube *V*, to settle into equilibrium with the main contents of the cell. The delivery of the solution, confined now to the route through K^{I}, proceeds more slowly and stops automatically when the surface of the liquid reaches the point of the delivery tube at *J*. The stopcock *I* is then turned to open through I^{II}, thus relieving

the contents of the cell from the hydrogen pressure. After again reading the resistance as a check on the homogeneity of the solution, the operations described above are repeated until the solution has reached any desired degree of dilution.

After the completion of a series of measurements, the conductivity cell is emptied, the apparatus is washed out as described above, when everything is ready for the measurement of another solution.

The apparatus and its manipulation as thus described may seem rather complicated, as a matter of fact, however, when once everything is in order, the measurements are carried out with all the ease and rapidity to be expected in the manipulation of such solutions.

Cell constants.

Three different conductivity cells were used in obtaining the data given in this paper.

Cell 1. This cell was provided with but two electrodes and had a cell constant of 0·1483 Kohlrausch units. Its volumes at 18° to the points *J*, 1, 2, 3 and 4 were 9·84, 19·63, 29·10 and 39·14 cubic centimeters respectively.

Cell 2. The stoppage of the *J* delivery tube of cell 1, together with the desirability of adapting a cell to measurements of very concentrated solutions, led to the construction of cell 2. Into this cell three electrodes were introduced, which were used in two pairs with resistance capacities for the high resistance pair of 2·209 units, and for the low resistance pair of 0·0666 units, which latter was later inadvertently shifted to 0·0735 units. The volumes of the cell to the pointers *J*, 1, 2, 3 and 4 respectively were 15·54, 19·71, 23·26, 27·18 and 31·17 cubic centimeters at — 33·5°. This cell was unsatisfactory for use with dilute solutions for the reason that the lower electrodes were found to shift in position slightly during the process of stirring the solutions, thus entailing an error in these measurements which, on occasion, may amount to several per cent. However in each series of measurements where, in consequence of the increasing resistance of the solution, it became necessary to use the low resistance electrodes in place of the high resistance pair, the resistance capacity of the former was always determined in terms of the latter and the succeeding observations calculated in accordance with this ratio. All measurements made with the low resistance electrodes of this cell are carefully indicated in the experimental data given below.

Cell 3. Because of this defect in cell 2 a third cell was con-

structed in which the upper ends of the lower electrodes were held firmly in position by means of a rod of lead glass sealed through holes in the upper ends of the electrodes. The resistance capacities of this cell at 26° are 3·108 and 0·0889 units respectively for the high and low resistance pairs of electrodes. A correction of these values to the working temperature of — 33.5° has not been made for the reason that the correction amounts to but five parts in 10 000, and is therefore insignificant. The volumes at — 33·5° for the points J, 1, 2 and 3 respectively are 16·76, 21.53, 25·98 and 33·11 cubic centimeters.

The operation of diluting the solutions as described above necessarily entails some error, due in the first place to slight errors of calibration, and in the second place, to some variation in the amount of solution removed, depending upon the length of time the stopcock K^1 is left open after the point J is reached, and the speed with which the cell emptied. Since this error is cumulative many repetitions of the operation of drawing off a portion of the solution may entail a considerable error in measurements made on solutions diluted up from concentrated ones. As a check on the values so obtained fresh solutions were usually made up from a few milligrams of solute weighed out on a good assay balance and made the starting point for a new series of measurements.

Experimental data.

The results obtained in this investigation are given in the following tables in which $\varphi . 10^{-3}$ represents the dilution in liters per mol, Λ, the molecular conductance in reciprocal ohms and $\varkappa$, the specific conductivity. The interesting fact will be noticed that as the concentration of solutions of potassium iodide, ammonium nitrate, sodium nitrate and lithium nitrate becomes greater and greater, the specific conductivity passes through a maximum value. Such molecular conductivities as were measured with the low resistance electrodes of cell 2 are indicated in the tables by an asterisk.

Potassium iodide. The potassium iodide used in making these measurements was from a specimen of „analyzed" salt by J. T. Baker, recrystallized once and dried for many days in a vacuum desiccator before use. The salt is extremely soluble in ammonia, 79 grams of the salt dissolved in 100 cubic centimeters of the solution not yet forming a saturated solution. The data given in table VI are from solutions made by adding successive weighed portions of solute to the cell and keeping the volume constant.

I. (Cell 1.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
2·153	142·5	67·97	193·3
4·294	145·7	135·7	216·0
6·366	149·7	401·0	256·0
8·562	151·0	800·0	282·7
17·08	160·1	1595·0	302·6
34·07	174·4	3183·0	324·4

II. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varkappa$	$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varkappa$
0·2087	40·90	0·1958	0·2878	70·62	0·2450
0·2460	56·07	0·2280	0·3300	80·98	0·2452

III. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varkappa$	$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varkappa$
0·2692	65·64	0·2440	0·5530	112·2	0·2029
0·3497	86·0	0·2460	0·7015	122·2	—
0·4123	97·0	0·2352	0·976	131·9	—
0·4822	106·1	0·2200			

IV. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
0·775	124·1	25·04	166·8
1·552	137·7	50·43	183·8
3·115	143·6	101·2	206·3
6·249	146·4	202·9	231·0
12·53	154·1	407·0	258·0

V. (Cell 2.)

2·446	141·6	9·61	153·0
3·100	144·3	19·27	163·5
3·654	155·7	39·55	179·0
4·176	145·8	79·34	199·1
4·790	146·0	159·2	221·5

VI. (Cell 2.)

69·13	192·8	1·452	138·7
12·26	154·8	0·7005	122·7
3·245	145·0	0·4369	101·0

Temperature Coefficients.

$\varphi . 10^{-3}$	Range of temperature	θ
0·525	— 33·5° to — 42·5°	1·0
0·702	— 43	1·0
0·757	— 43	1·1
2·07	— 49	1·0

Sodium nitrate. The salt used was Kahlbaum's „special“ which received no treatement before use other than thorough drying. A saturated solution of sodium nitrate in ammonia contains approximately 60 grams of salt to 100 cc. of the solution.

Difficulties were encountered in attempting to remove a portion of the very strong solution after making the readings on the third point which resulted in leaving somewhat too much solution the cell. The succeeding values for the molecular conductivities were therefore too high. After completing the first series of measurements, two entirely separate solutions were made up and measured. The results are given in table II below. The molecular conductivities thus obtained were found to be two and a half per cent lower than the values obtained in the first series interpolated for the corresponding dilutions. Accordingly all the data for the first series, beyond the third dilution, are corrected on the basis of these checks. It will be seen from an inspection of the curve for sodium nitrate given in figure 3, that the transition from these measurements to those of Franklin and Kraus, is as smooth as could be desired.

I. (Cell 2.)

$\varphi.10^{-3}$	Λ	$\varkappa$	$\varphi.10^{-3}$	Λ	$\varkappa$
0·1368	11·86	0·867	0·4335	63·95	0·1476
0·1597	19·53	0·1224	0·5060	68·20	
0·1832	25·16	0·1373	0·5810	71·60	
0·2160	34·58	0·1554	0·869	80·5	
0·2330	41·20	0·1631	1·164	84·4	
0·2900	47·70	0·1645	1·741	88·7	
0·3670	57·45	0·1563	2·333	91·1	
			4·680	95·5	
			9·39	102·8	
			18·80	113·1	

II. (Cell 2.)

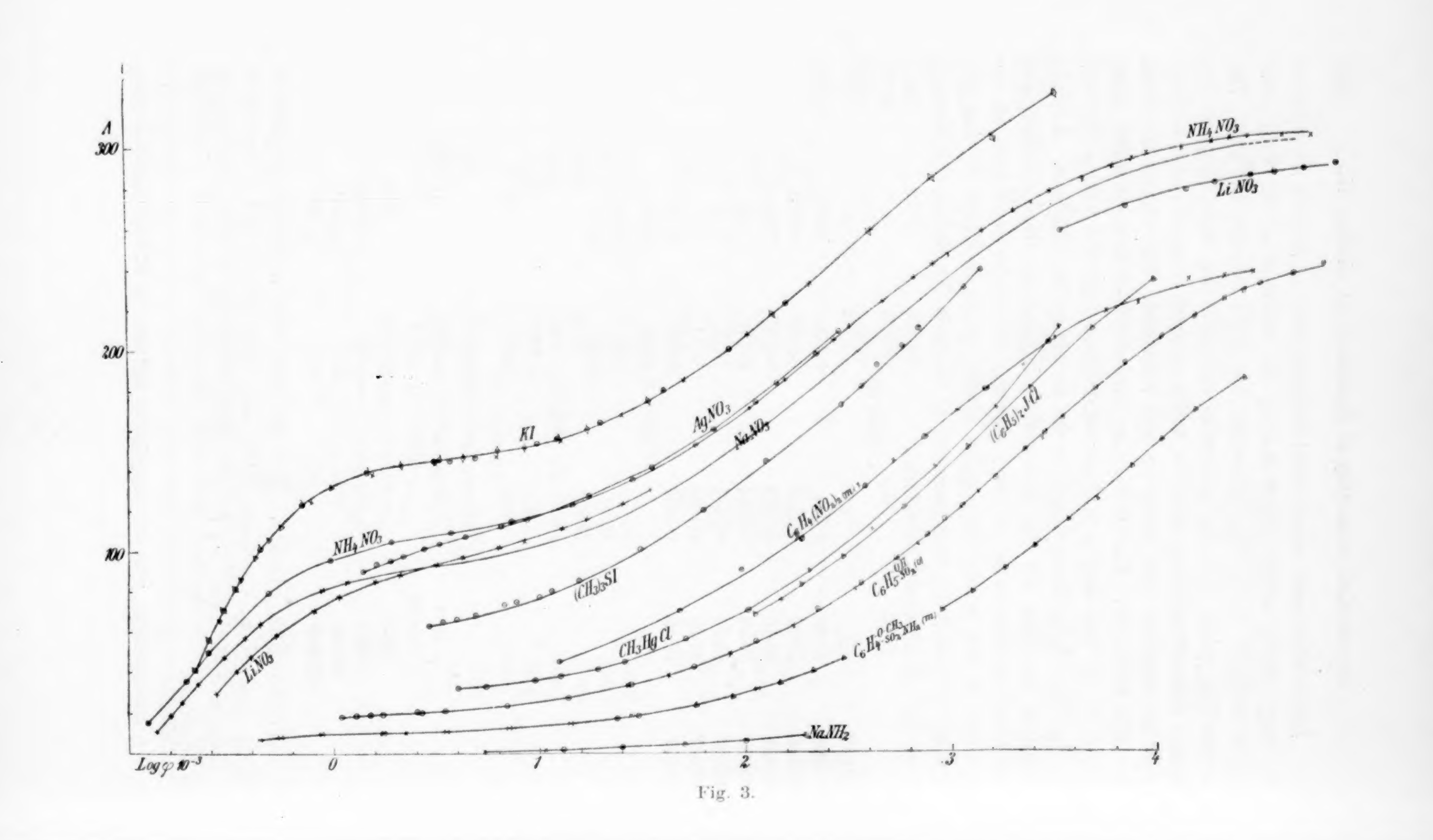
$\varphi.10^{-3}$	Λ	$\varphi.10^{-3}$	Λ
3·682	93·56	2·483	91·52

Temperature Coefficient[1]).

$\varphi.10^{-3}$	Range of temperature	θ
0·1832	— 33·5° to — 40·1°	1·7
22·90	— 43·5	0·69
885·0	— 43·5	0·93
8980·0	— 43·5	1·0
64650·0	— 43·5	1·0

Ammonium nitrate. The salt used was a Baker preparation which received no treatment before use other than thorough drying in a vacuum desiccator. As is well known this salt is extremely soluble in ammonia.

[1]) Measurements, with the exception of the first, by Franklin and Kraus.



Λ
300
200
100
Log φ 10⁻³
0
1
2
3
4
KI
NH₄NO₃
LiNO₃
AgNO₃
NaNO₃
(CH₃)₃SI
CH₃HgCl
NaNH₂

Fig. 3.

I. (Cell 3.)

$\varphi.10^{-3}$	Λ	$\varkappa$	$\varphi.10^{-3}$	Λ	$\varkappa$
0·1234	15·07	0·1223	7·327	114·7	0·0156
0·1912	35·88	0·1876	14·47	123·2	0·00851
0·2437	49·47	0·2030	28·57	135·6	0·00474
0·4815	79·5	0·1622	56·45	152·4	
0·951	95·9	0·1007	111·5	173·6	
1·878	104·4	0·0556	220·8	197·1	
3·709	109·2	0·0294			

II. (Cell 3.)

$\varphi.10^{-3}$	Λ	$\varphi.10^{-3}$	Λ
220·8	194·0	3360·0	276·8
436·0	217·1	6636·3	290·2
861·0	241·3	13110·0	298·8
1701·0	261·0		

Lithium nitrate. The salt used, a specimen by Kahlbaum, was dried by heating to fusion. On treatment with liquid ammonia in the accessory cell a small quantity of flocculent residue remained undissolved. A test then made on an aqueous solution of the salt showed it to have an alkaline reaction. A saturated solution contains approximately 26 grams of salt in 100 ccm of the solution. As will be noticed, these measurements, where they overlap those of Franklin and Kraus, are in disagreement with the latter to the extent of 3 to 4·5 per cent. Since the object of the measurements was to follow the molecular conductivity in concentrated solutions, and especially for the reason that there was no certainty of the purity of the salt, the measurements were not repeated.

I. (Cell 2.)

$\varphi.10^{-3}$	Λ	$\varkappa$	$\varphi.10^{-3}$	Λ
0·2630	29·17	0·1108	2·125	88·3
0·3333	40·77	0·1220	3·179	93·5
0·3929	47·89	0·1211	4·263	96·8
0·4595	54·70	0·1190	6·375	101·5
0·5270	58·74		8·55	104·2
0·6700	66·50		12·79	110·5
0·790	71·0		17·15	115·8
0·924	75·1		25·65	123·3
1·060	77·5		34·40	130·2

Temperature Coefficient[1].

$\varphi.10^{-3}$	Range of temperature	θ
53·31	— 33·5° to — 43·5°	0·8
2450·0	— 43·5	1·1

[1]) Measurements by Franklin and Kraus.

Silver nitrate. This salt is not so abundantly soluble in liquid ammonia as might have been expected in view of its great solubility in water and in methylamine. The strongest solution measured is not far from saturation.

The molecular conductivities for the higher dilutions here recorded are found to be from six to eight per cent higher than those given by Franklin and Kraus[1]). Although an inspection of the original data does not reveal the source of error in the earlier measurements, the fact that the following four series of observations, in the making of which two separate cells were used, are in excellent agreement must be taken as proof of error in the earlier measurements.

I. (Cell 2.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
1·365	89·7	6·474	111·7
1·609	92·9	8·68	115·2
1·882	95·2	17·42	126·9
2·158	97·0	34·94	141·0
2·738	101·1	70·08	159·7
2·227	103·2	140·6	181·5
4·329	106·3		

II. (Cell 3.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
2·535	99·3	19·54	127·3
5·108	107·3	38·58	141·7
7·757	113·3	76·20	159·0
9·890	116·5	150·6	180·4

III. (Cell 3.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
134·1	176·0	1033·0	242·2
264·9	197·7	2041·0	254·6
523·1	219·9	4031·0	268·2

IV. (Cell 3.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
251·4	195·2	14930·0	291·5
496·6	217·2	19180·0	294·7
980·9	237·7	23120·0	296·1
1937·0	255·4	29700·0	300·3
3826·0	269·0	37880·0	303·9
7558·0	281·2	45680·0	310·1
9710·0	287·2	58240·0	309·5
11710·0	289·2	74820·0	306·0

Temperature Coefficient.

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Range of temperature	θ
734	— 33·5° to — 43·5°	1·1

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 200.

Silver iodide. In view of the very slight solubility of silver iodide in water and even in aqueous ammonia, it is interesting to note its very great solubility in liquid ammonia. The most concentrated solution measured was made by dissolving 27·967 grams of silver iodide in 16·76 ccm of solution, thus giving a concentration of 167 grams per 100 ccm of the solution, or somewhat over 7 times normal. The solution thus prepared was almost saturated, for on evaporating off a small portion of the solvent a mass of colorless crystals separated which dissolved again on making the solution up to the original volume. At laboratory temperature the salt dissolves even more abundantly, forming a thick viscous solution which solidifies to a mass of crystals on cooling in a bath of liquid ammonia.

Further points of interest which may be brought out in this connexion are the very low molecular conductivity of the concentrated solutions and the fact that the specific conductivity passes trough a maximum value at a concentration of about 4·5-normal. Also it will be noted that where the measurements here given duplicate those made several years ago by Franklin and Kraus[1]) the agreement is excellent.

The first series of measurements given below was brought to an end by the accidental stoppage of the emptying tube J (Fig. 1). The failure of all attempts to remove the obstruction required a deviation from the usual procedure which accounts for the successive short series of measurements. In the case of series V, after diluting the solution to the third pointer the solution was concentrated by evaporating away the major portion of the solvent, after which additional salt was added and another series of dilutions made. Cell 3 was used for all measurements on silver iodide.

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
	I.		
0·3329	6·100	0·6574	7·892
0·4277	6·795	1·299	9·618
0·5158	7·302		
	II.		
3·471	13·02	5·376	15·35
4·459	14·29	6·855	16·86
	III.		
22·40	27·53		
	IV.		
40·99	35·95	63·50	43·25
52·68	39·92	80·97	47·87

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 200.

V.

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	K	$\varphi . 10^{-3}$	Λ	K
0·1720	3·397	0·01975	0·1408	2·250	0·01597
0·2210	4·635	0·02097	0·1809	3·658	0·02022
0·2662	5·367	0·02016	0·2782	5·562	0·02000
0·3397	6·190	0·01882			

Temperature Coefficient.

$\varphi . 10^{-3}$	Range of temperature	θ
0·1720	$-32{\cdot}7^{\circ}$ to -41°	2·50

Potassium amide. The intensely hygroscopic properties of this ammonia base render necessary some sort of special scheme for getting a weighed amount of the substance into the conductivity cell. This was accomplished by the use of the accessory cell A, (Fig. 1) in the following manner. A section is cut from a glass tube filled with clean, unoxidized metallic potassium, the exposed ends being closed immediately with rubber caps to protect the metal from the action of the atmosphere during the process of weighing. After weighing, the cylinder of glass containing the metal is held at the opening F of the accessory cell, and, with ammonia gas escaping to bathe the metal and thus to minimize the action of the air, the caps are removed and the metal together with the container are dropped into the cell, after which the tubulure is closed by means of the stopper and brass cap. The action of liquid ammonia on the metal in the presence of spongy platinum results in its rapid conversion into potassium amide. The solution of potassium amide is then transferred to the resistance cell in the manner already described, after which the piece of tubing is recovered from the accessory cell and weighed together with the rubber caps. The weight of the potassium amide used thus becomes known.

The first observation recorded in table III below was made with the solution filling the cell to pointer 4. In order to carry the measurements to the highest possible concentration, the liquid ammonia was removed from the thermostat, and the solvent was evaporated away until solid potassium amide began to be separated from the solution, which occured when the surface of the solution stood a short distance below pointer 2. For the second observation the volume was adjusted pointer 2, at which concentration, 45 grams of solid were present in 100 cc. of the solution. The solubility increases rapidly with rising temperature. On dilution to point 4 again and attempting to empty the cell down to point J, this latter point was inadvertently passed, (a result of the difficulty of manipulating very concentrated solutions)

thus rendering a correction necessary for the succeeding observations of approximately three per cent. This correction is included in the data given.

I. (Cell 2.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
0·4057	18·99	1·631	15·72
0·5145	18·30	3·270	15·34
0·813	17·20		

II. (Cell 2.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
1·165	16·30	4·686	15·14
1·745	15·71	9·39	16·97
2·338	15·38	17·83	20·23
3·498	15·32		

III. (Cell 2.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
0·1610	16·56	0·2908	19·31
0·1202	13·33	0·3335	19·27
0·1404	15·23	0·4230	19·16
0·1610	16·56	0·4991	18·82
0·2110	18·51	0·5830	18·38
0·2490	19·06	0·6688	18·10

IV. (Cell 3.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
38·75	24·05	589·7	72·18
76·5	31·12	1165·0	95·5
151·2	45·98	2301·0	112·2
298·7	54·36		

V. (Cell 3.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
10·20	16·10	78·6	31·54
20·14	19·24	155·2	39·66
39·78	24·30		

VI. (Cell 3.)

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ
8·44	16·24	500·9	68·22
10·98	17·11	989·0	89·5
16·66	18·91	1954·0	116·6
32·91	23·27	3859·0	148·2
65·00	29·67	7620·0	183·0
128·4	38·88	15050·0	209·2
253·6	51·55		

Temperature Coefficient.

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Range of temperature	θ
0·1610	— 33·5° to — 40·6°	1·2
	— 51·7	1·3
20·14	— 43·7	0·5
154·0	— 40·0	0·4
	— 42·4	0·4
1223·0	— 48·5	0·7

Sodium amide. The preparation of sodium amide solutions was carried out in the manner described above for potassium amide solutions. The limited solubility of sodium amide accounts for the fact that measurements were not made on concentrated solutions.

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
I. (Cell 3.)			
5·69	1·016	10·60	1·797
II. (Cell 3.)			
12·91	1·990	99·5	6·225
25·51	2·997	196·5	8·65
50·39	4·368		

Silver cyanide. It will be noticed that there is a marked discrepancy between the values here given and those obtained by Franklin and Kraus[1]). What the cause for this disagreement may be does not appear. For the present purpose however, namely that of following the conductivity of the salt into concentrated solutions, the discrepancy is of no very serious import. A specimen of silver cyanide by Kahlbaum, dried by gentle ignition, was used. When treated in the cell with liquid ammonia a noticeable quantity of black, bulky precipitate remained undissolved. The results given in the first series given below were checked by measurements given under II und III, which were made on separate portions of the same specimen. A further check was made by measuring the conductivity of a specimen prepared by recrystallizing a portion of the Kahlbaum salt from liquid ammonia. These results are given in table IV.

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
I. (Cell 2.)			
0·5462	15·13	4·409	17·82
0·6930	16·88	8·90	16·55
0·817	17·59	17·78	15·28
0·995	18·05	35·58	14·62
1·096	18·34	71·36	14·12
1·639	18·62	143·2	13·84*
2·198	18·62	287·1	13·73*
3·286	18·47	576·0	13·68*
II. (Cell 2.)			
2·560	18·34		
III. (Cell 3.)			
1·044	18·08	1·651	18·67
IV. (Cell 2.)			
4·739	17·29	6·356	16·83

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 277, and Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 191.

Temperature Coefficient.

$\varphi . 10^{-3}$	Range of temperature	θ
0·871	— 33·5° to — 37·7°	1·9
4·739	— 44·0	1·85

Copper nitrate. The salt used in these measurements was cupric nitrate with ammonia of crystallization, $Cu(NO_3)_2 . 4NH_3$, made by crystallizing the ordinary hydrated salt from its solution in strong aqua ammonia. The salt, which is deep blue in color, crystallizes well, is stable in the air and dissolves readily in liquid ammonia to a clear, blue solution. A solution containing 45 grams of the ammoniated salt per 100 ccm of the solution is not far from saturation. The first seven observations in series I below were made on solutions formed by successive additions of weighed amounts of the solute to a constant volume of the solution. The most concentrated solution thus obtained was then diluted in the usual manner for the succeeding observations.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
109·4	122·0	0·785	89·9
33·06	92·1	0·901	93·9
6·091	83·9	1·142	99·3
2·065	96·9	1·347	99·8
1·214	99·1	1·575	99·5
0·785	88·8	1·804	98·0
0·5694	71·67	2·291	96·8
0·6713	81·8		

II. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
0·780	90·7	1·077	97·6
0·920	94·8	1·235	99·0

III. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
1·563	98·3	12·62	78·4
1·802	96·8	19·95	80·9
2·472	92·5	40·02	90·2
4·959	82·9	80·3	105·6
6·290	81·1	161·0	125·9
7·42	79·6	323·0	151·8
8·67	78·7	648·0	180·5
9·95	78·2	1300·0	213·7

IV. (Cell 3.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
42·70	90·9	1385·0	221·2*
54·17	96·8	2781·0	257·1*
83·7	106·7	5579·0	316·0*
171·2	127·3	11190·0	417·0*
344·7	155·3	22450·0	498·0*
691·2	183·2*		

Zinc nitrate. A compound of the composition represented by the formula, $Zn(NO_3)_2 . 4NH_3 . {}^2/_3 H_2O$, or by $Zn(NO_3)_2 . 4NH_3 . H_2O$[1]), has been prepared by André[2]) by conducting ammonia gas into an aqueous solution of zinc nitrate until the precipitate formed is redissolved, and setting the solution aside to crystallize.

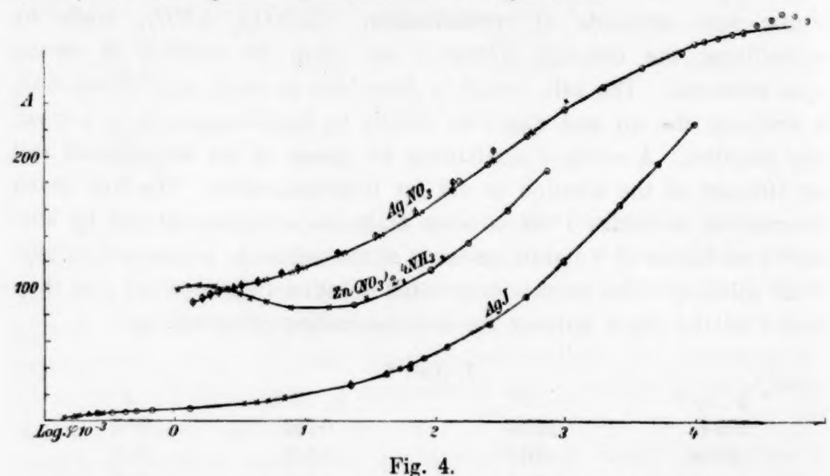


Fig. 4.

It was hoped that a salt free from water might be prepared by recrystallizing the ordinary hydrated salt from liquid ammonia, and indeed such has been found to be the case, for, as the following analytical data show, a compound of the formula, $Zn(NO_3)_2 . 4NH_3$, has been so obtained. Unlike André's preparation this salt does not give off ammonia at the ordinary temperature. It loses approximately half its ammonia when heated to 100° for some hours. It was not proved to be entirely free from water.

I. 0·2830 g of the salt on ignition gave 0·0886 g ZnO.

II. 0·2139 g of the salt heated to 100° for 16 hours lost 0·0290 g in weight and the residue on ignition gave 0·0670 g of ZnO.

III. 0·2521 g of the salt heated to 110° for 14 hours lost 0·0337 g in weight and the residue on distilling with sodium hydroxide solution gave 0·0281 g ammonia.

IV. 0·2653 g of the salt heated for 36 hours at 110° lost 0·0369 g in weight, the residue on ignition gave 0·0836 g zinc oxide.

	Calculated for	Found			
	$Zn(NO_3)_2 . 4NH_3$.	I.	II.	III.	IV.
Zn	25·41	25·14	25·18	—	25·31
$2NH_3$	13·21	—	13·55	13·34	13·41
$2NH_3$	13·21	—	—	13·10	—

[1]) Cf. Abeggs Handb. d. anorg. Chemie [2] **2**, 400.

[2]) Compt. rend. **100**, 639.

The salt thus prepared and analyzed was used in making the following measurements.

I. (Cell 3.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
0·999	98·8	4·998	90·38
1·267	103·4	7·717	86·52
1·539	103·6	15·25	86·30
1·961	102·0	30·10	94·78
2·520	99·48	59·46	105·8
3·051	97·34	117·6	124·3
3·891	93·42		

II. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
23·52	88·46	182·2	136·0
46·46	99·05	358·0	160·8
91·78	11·52	707·2	191·0

Potassium hydrargyrocyanide. A preliminary test of the behavior of a specimen of Kahlbaum's salt toward liquid ammonia showed it to be contaminated with a considerable quantity of potassium carbonate. Since the latter salt is insoluble in ammonia it was easily removed by treating a quantity of the double cyanide with liquid ammonia, filtering off the insoluble residue, and allowing the filtrate to evaporate. A specimen of potassium mercuric cyanide was thus obtained which dissolves abundantly in liquid ammonia to a perfectly clear solution.

I. (Cell 3.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
1·287	187·3	25·24	160·0
1·658	197·3	38·79	164·9
1·999	198·8	49·83	169·2
2·549	197·6	76·6	181·8
3·275	194·8	151·3	209·5
5·033	182·7	298·9	247·5
6·467	176·2	590·2	298·9
9·94	166·3	1165·0	362·0
12·78	162·4	2303·0	431·4
19·64	159·8	4545·0	493·1

II. (Cell 3.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
131·5	187·3	513·2	285·2
259·8	237·5	1014·0	346·2

Metamethoxybenzenesulfonamide. A pure, well crystallized specimen of this substance, prepared by the writer[1]), and the same as that employed by Franklin and Kraus in making their measurements,

[1]) J. H. U. Dissertation, Baltimore, 1894.

was used. The acid amide is abundantly soluble in ammonia since a solution containing 43 grams of the amide in 100 ccm of the solution is not yet saturated. It will be noted that the agreement between these measurements and the early ones is very satisfactory.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
1·754	10·0	2·223	10·15

II. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
0·4340	6·424	7·027	12·14
0·5504	7·85	14·09	14·58*
0·7806	9·29	28·27	18·60*
1·747	10·10	56·70	24·19*
3·502	10·68	113·8	31·72*

Trimethylsulfonium iodide. The salt used was prepared in this laboratory by Mr. W. E. Burke. Not quite all of 1·65 grams of the substance dissolved in 19·7 ccm whence it follows that the solubility of the salt is in the neighborhood of eight grams per 100 ccm of the solution. The first two measurements were made by adding successive portions of the salt to the same volume of solution, after which the dilutions were carried on in the usual manner.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
10·12	77·2	15·51	85·2
2·874	62·68	31·10	100·8
3·362	64·63	62·4	119·7
3·885	65·53	125·2	143·6
4·890	67·55	251·0	172·7
6·742	72·70	503·7	203·2
7·73	77·33	1010·0	232·6*
11·56	80·4		

II. (Cell 2*.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
437·2	190·6	1387·0	237·0
515·5	197·0	2782·0	263·9
691·5	209·0		

Diphenyliodonium chloride. The material used was a well crystallized specimen of the salt prepared in this laboratory by Mr. F. F. Fitzgerald. The solubility of the salt is approximately 0·34 grams per 100 ccm of solution. Diphenyliodonium iodide is even less soluble. For some unknown reason the telephone minimum was very poor during the measurements of these solutions.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
110·2	68·0	1193·0	150·0*
147·8	76·0	2393·0	179·0*
296·4	97·0	4801·0	208·0*
594·9	121·0*	9630·0	232·0*

Orthonitrophenol. The solubility of *o*-nitrophenol in ammonia is 12 to 13 grams per 100 ccm of solution. The preparation was crystallized from alcohol before use. It will be noticed where these measurements overlap those of Franklin and Kraus that the agreement is excellent.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
1·087	17·55	27·82	38·57
1·281	18·20	55·80	42·25
1·498	18·79	111·9	54·49
1·718	19·00	224·2	70·80*
2·570	20·09	450·3	90·8*
3·447	20·76	903·0	115·9*
6·913	23·25	1812·0	145·0*
13·87	27·37		

II. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
26·85	32·98	342·6	79·7*
42·45	38·23	687·2	101·8*
85·2	48·77*	1378·0	127·9*
170.9	61·69*	2765·0	153·7*

Trinitraniline (Pikramide). A Kahlbaum preparation was used and was found to dissolve to the extent of about 33 grams to 100 ccm of the solution. The yellow solid gives a strong red colored solution. The values given in table II are somewhat uncertain for the reason that it was necessary to fill the conductivity cell above the last calibration point to get all the solute into solution, thus rendering accurate measurement of the dilution impossible. Inspection of the curve in figure 2 shows that the measurements given in table I run into those of Franklin and Kraus in a manner not entirely satisfactory.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
1·355	59·71	3·450	87·6
1·720	68·47	5·452	97·4
2·028	73·08	10·93	110·2
2·372	78·0	21·94	120·8
2·720	81·5	44·00	132·8

II. (Cell 2).

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
0·982	46·40	1·468	62·0
1·245	55·3	1·717	68·0

Dinitraniline —1—2—4. The substance dissolves in ammonia to the extent of about one gram to the litre to form a solution of a strong red color. In view of the ready solubility of trinitraniline and the nitranilines this slight solubility is somewhat of a surprise. A Kahlbaum preparation was used.

I. (Cell 2*.)

$\varphi \,.\, 10^{-3}$	Λ	$\varphi \,.\, 10^{-3}$	Λ
234·2	71·1	1891·0	151·1
297·3	81·8	3794·0	180·1
470·1	96·7	7610·0	207·6
943·0	122·8	15270·0	233·2

Camphoroxime. Acetoxime is very soluble in ammonia but the solution is practically a nonconductor. The camphoroxime was from a preparation by Kahlbaum and was used without further purification.

I. (Cell 2*.)

$\varphi \,.\, 10^{-3}$	Λ	$\varphi \,.\, 10^{-3}$	Λ
1·743	2·08	5·527	3·66
2·054	2·32	11·09	4·58
2·403	2·55	22·24	5·46
2·766	2·72	44·61	6·25

Metadinitrobenzene. It seemed to be worth while to determine whether the interesting solution of metadinitrobenzene in ammonia[1]) would give a minimum and maximum molecular conductivity at high concentrations, however the substance was found to be insufficiently soluble. The measurements given here supplement those of Franklin and Kraus and are seen to be in fair agreement with the earlier measurements. The same time effect on conductivity noted in the earlier investigations was again observed.

I. (Cell 3.)

$\varphi \,.\, 10^{-3}$	Λ	$\varphi \,.\, 10^{-3}$	Λ
12·38	45·70	188·4	106·0
24·42	53·35	380·0	131·7
48·30	71·5	752·0	156·4
95·4	90·2	1485·0	179·9

Paradinitrobenzene. A specimen of *p*-dinitrobenzene, prepared some years ago by Mr. C. A. Kraus, was found to be but slightly soluble in liquid ammonia, giving a solution which, at first colorless, gradually becomes yellow. A saturated solution contains something like two tenths of a gram per 100 ccm, and shows a molecular conductivity of the order of one unit.

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 301.

Orthodinitrobenzene. A specimen of this substance, also by Kraus, was found to be more soluble than the para-compound. It gives a solution which, at first colorless, rapidly changes to red. The conductivity was found to increase with time as shown by the data below. A solution of a dilution, $v = 33{\cdot}23$ gave $\Lambda = 2{\cdot}06$ which rose to 2·75 in the course of twenty minutes. The same solution diluted to $v = 66{\cdot}61$ gave initially $\Lambda = 3{\cdot}03$, after half an hour, $\Lambda = 4{\cdot}51$. No attempts were made to determine constant final values.

Bromdinitrobenzene 1-2-4 dissolves but sparingly giving a blue solution which is an excellent conductor. The conductivity increases rapidly with time.

Methylmercuric chloride. Measurements were made on a preparation by Kahlbaum, probably not quite pure, for a slight residue remained on treating the substance with liquid ammonia which did not go into solution until after considerable dilution of the solution. While the accuracy of the results may therefore not be depended upon, it is nevertheless interesting to record the fact that the substance in solution in ammonia is possessed of good conductivity. The salt dissolves to the extent of about six grams in 100 ccm of the solution.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
12·71	38·02	16·12	40·32

II. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
4·041	32·30	51·22	55·98
4·732	32·67	102·8	70·32
5·535	33·45	206·1	89·5
6·347	33·92	413·4	110·4
9·49	36·10	829·0	141·3
12·73	38·08	1663·0	169·3
19·04	41·69	3337·0	208·9
25·54	44·98		

Zinc iodide[1]. Zinc iodide with ammonia of crystallization, $ZnJ_2 . 4 NH_3$, in well formed crystals, stable in the air, was made by recrystallizing zinc iodide from strong aqueous ammonia. The salt was found to be but slightly soluble, something like 1·5 grams per 100 ccm forming a saturated solution.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
32·68	109·3	207·9	158·1*
51·68	117·8	417·1	184·4*
103·7	135·1		

[1]) Zinc nitrate with ammonia of crystallization and containing some water was found to give the characteristic conductivity maximum and minimum.

Sulfamide. A specimen of sulfamide made in this laboratory by Mr. R. W. Poindexter according to the directions of Ruff[1]), showing a melting point somewhat below that obtained by Ruff, dissolved readily in ammonia, leaving a considerable quantity of insoluble residue which gave a milky appearance to the solution. With this specimen the following results were obtained.

I. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
5·38	0·986	10·79	1·130
6·82	1·018	21·64	1·320

A second specimen extracted from a crude preparation by Schuchardt, and recrystallized from ethyl acetate, dissolved to a clear, colorless solution and gave the results:

II. (Cell 2.)

$\varphi . 10^{-3}$	Λ	$\varphi . 10^{-3}$	Λ
11·20	0·808	45·8	1·340
22·48	1·019		

It is therefore obvious that the results of conductivity measurements made by Franklin and Kraus[2]) are widely in error, and that the close general resemblance between urea and sulfamide, noted by Hantzsch and Holl[3]), extends also to their conductivity behavior in liquid ammonia.

Graphical representation of the results.

The results obtained in this investigation are shown graphically in figures 2 and 3, in which the molecular conductivities are plotted as ordinates and the logarithms of the dilutions as abscissas. If the dilutions themselves are plotted over any considerable range, the points for the high concentrations are so close together as greatly to obscure the effects to be brought out.

The molecular conductivity curves for posassium amide, zinc nitrate, potassium hydrargyrocyanide and silver cyanide are given in figure 2. The exceptional behavior of these in solution in liquid ammonia is obvious.

The conductivity curve for trinitraniline, in which the values marked Φ and Λ are taken from the paper of Franklin and Kraus, is also included in this figure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2900.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 195 and 207.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3430.

The curves for a second group of electrolytes which includes the typical di-ionic salts, potassium iodide, ammonium nitrate, sodium nitrate, lithium nitrate, silver nitrate and silver iodide and a number of organic substances are given in figure 3. An inspection of the curve for potassium iodide shows that the same cause which produces the peculiar effects given in figure 3, must also be at work here, for while the maximum and minimum are wanting, the curve nevertheless shows a tendency in this direction in the sagging of the curve as it leaves the region of greatest concentration. What is thus true of potassium iodide is also characteristic of all other substances studied which are soluble enough to permit measurements to be carried to sufficiently high concentrations[1]).

The fact must again be emphasized that the method of plotting here used greatly distorts the curves, with the result that the sagging effect so conspicuous along the intermediate portions of the curve, is due in large measure to the method of plotting. Indeed when the dilutions are plotted directly the effect to be shown becomes so inconspicuous as to escape attention. That the peculiar variation in the rate of increase of molecular conductivity with increasing dilution is real, and not simply the result of plotting the logarithms of the dilutions instead of the dilutions themselves, is obvious from an inspection of the tables. However, the effect comes out more clearly in a

Table showing the rate of increase of the molecular conductivity of ammonium nitrate for a geometrically progressive increase in dilution.

$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	Λ/Λ'	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Λ	Λ/Λ
0·125	17·0		64	155.0	
		3·00			1·14
0·25	51·0		128	177·0	
		1·57			1·135
0·5	80·0		256	201·0	
		1·20			1·11
1	96·5		512	224·0	
		1·08			1·10
2	104·5		1024	247·0	
		1·05			1·08
4	109·5		2048	267·0	
		1·05			1·05
8	115·5		4096	281·0	
		1·08			1·04
16	124·5		8192	292·0	
		1·10			1·03
32	137·5		16384	300·0	
		1·13			

[1]) It may be noted here that indications of deviation from regularity on the part of the curves for a number of di-ionic salts are to be found in the data given by Franklin and Kraus in their second paper on the electrical conductivity of liquid ammonia solutions. A close inspection of the conductivity curves for potassium nitrate, sodium nitrate and ammonium chloride given in plate III (Journ. Amer Chem. Soc. **27**, 203) will, in each case, reveal the second point lying above the curve as drawn. The sudden greater downward trend of the curve when drawn to include these points, ignored in the earlier investigation, is now shown to represent a reality.

Beginning with concentrated solutions, the ratio of successive molecular conductivity values are thus seen to diminish rapidly until a dilution of approximately three litres per mol is reached, thence to rise again to a maximum in the neighborhood of $V = 64$, after which the value of the ratio diminishes continuously. This ratio when calculated from an ideal solution obeying the mass law, as is well known, diminishes continuously from the most concentrated solutions to the most dilute.

In this connection it is of considerable interest to compare the graph of the molecular conductivity of ammonium nitrate solutions with that of an hypothetical solute obeying the law of mass action. This is done in figure 5 in which the plotted values for the molecular conductivity of ammonium nitrate solutions in their dependence on dilution are shown in curve I, and in which II is an ideal curve, plotted on the assumption that the molecular conductivity is 305 units and the dissociation constant is 0·0028. Curve III is the graph of an ideal electrolytic solution with the constants, $\Lambda = 305$ and $\varkappa = 0{\cdot}1$.

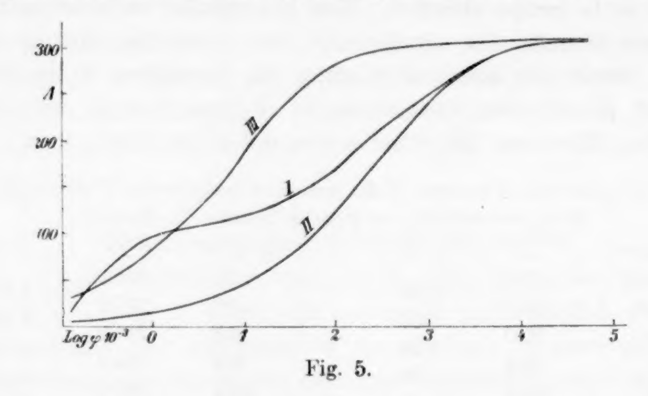


Fig. 5.

The complete curve. The assumption was made by Franklin and Gibbs[1]) that the second rise of their molecular conductivity curves with increasing dilution is to be identified with the familiar rising curve for aqueous solutions. That this entirely plausible assumption was justified is now shown by the fact that complete curves, including the first rapid rise, the first maximum, the minimum and the rise to a final maximum at high dilution, have now been realized with ammonia solutions. It will be interesting, in case a suitable solute can be found, to follow the conductivity through more and more concentrated solutions to the pure melted salt.

[1]) Loc. cit.

Aqueous solutions. There can be but little doubt that the cause which is operative in the above described instances, producing the characteristic wave in the conductivity curve of some solutions, and a retardation in the rate of fall with increasing concentration, in the case of others, is to be identified with the cause which produces the well known deviations of aqueous salt solutions from the requirements of the mass law. As a step in the direction of identifying these causes the writer has studied Kahlenberg's and Jone's conductivity data for concentrated solutions in an attempt to discover whether or not there may be a range of dilutions through which the effect described above for ammonia solutions shows itself. It may be said that indications of such an effect have been found. However, the obvious inaccuracy of the recorded data do not permit the drawing of certain conclusions. It will be worth while to repeat these observations on concentrated solutions, making the measurements more accurately and at closer dilution intervals.

Summary.

A piece of apparatus is described which has been found to be excellently well adapted to the measurement of the electrical conductivity of liquid ammonia solutions.

The results are given of the measurements of the conductivity of 23 substances in as concentrated solutions as their respective solubilities would permit.

The especial object for which the investigation was undertaken has been realized in showing that certain liquid ammonia solutions exhibit the same unique behavior with respect to their electrical conductivity as was discovered by Franklin and Gibbs for methylamine solutions. This behavior consists in the rise of the molecular conductivity from concentrated solutions to a maximum as the solution is diluted, to be followed by a fall to a minimum, thence with continued dilution, to rise toward a final maximum after the familiar manner of salts in aqueous solution.

Certain substances, while they do not show the maxima and minima, give conductivity curves which at first rise rapidly with dilution from concentrated solutions, then more slowly through a moderate range of dilution, then to rise more rapidly again, and finally to gradually approach a maximum in the well known manner.

Stanford University, California, August 1908.

Über Hexachloroirideate.

Von

A. Gutbier.

Vorarbeiten für eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Iridium führten mich zum Studium der Hexahalogenoirideate[1]), über die bisher nur sehr wenig bekannt geworden ist. In dieser Abhandlung soll über den ersten Teil dieser Untersuchungen, der sich auf Hexachloroirideate erstreckt, kurz berichtet werden.

Aus der einschlägigen Literatur ist folgendes zu entnehmen:

Kaliumhexachloroirideat ist von Berzelius[2]) aus der beim Erhitzen von feinst verteiltem Iridium und Kaliumchlorid im Chlorstrome entstehenden Masse und von Vauquelin[3]) aus Iridechlorid und Kaliumchlorid erhalten worden; K. Seubert[4]) hat die Verbindung aus Natriumhexachloroirideat, das zuerst von Berzelius dargestellt worden war, gewonnen. Ammoniumhexachloroirideat haben Vauquelin, sowie Descotils[5]) und K. Seubert aus Iridechlorid, bzw. Natriumhexachloroirideat und Ammoniumchlorid erhalten; die Verbindung ist kürzlich von E. Rimbach und F. Korten[6]) erneut untersucht worden. Die letztgenannten Forscher haben auch noch über Rubidiumtetrachloroirideat berichtet. M. Delépine[7]) hat schliesslich ausser diesen Salzen auch noch die Caesiumverbindung beschrieben[8]).

---

[1]) Nomenklatur nach A. Werner „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie". (Die Wissenschaft, Heft 8). Braunschweig bei Vieweg und Sohn, 2. Auflage, 1909.

[2]) Pogg. Ann. **13**, 435 und 537 (1828); **15**, 208 (1829).

[3]) Ann. Chim. **88**, 234 (1813); **89**, 150 und 225 (1814); **90**, 260 (1814).

[4]) Ber. **11**, 1767 (1878).

[5]) Ann. Chim. **48**, 153 (1804).

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 406 (1907).

[7]) Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 901 (1908).

[8]) Die grundlegenden der in dieser Abhandlung mitgeteilten Versuche waren bereits mit einem, allerdings weniger reinen Iridiumpräparat, als es mir später zur Verfügung stand, ausgeführt worden, ehe die Arbeiten von E. Rimbach und F. Korten und von M. Delépine erschienen.

Von Doppelsalzen des Iridechlorids mit Chlorhydraten organischer Basen sind bisher nur vier beschrieben worden und zwar die Hexachloroirideate des Mono-, Di- und Trimethylammoniums von Vincent[1]) und das entsprechende Pyridiniumsalz von E. Rimbach und F. Korten[2]).

Wir haben, den speziellen Zwecken der vorliegenden Untersuchung entsprechend, die bisher schon bekannten Alkalihexachloroirideate nochmals untersucht.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

Man erhält diese Alkalisalze sowohl aus Natriumhexachloroirideat durch Fällung mit den betreffenden Alkalichloriden, als auch durch direkte Synthese aus Iridechlorid und Alkalichlorid. Letzteres Verfahren ist natürlich vorzuziehen, da die so gewonnenen Verbindungen schon nach einmaligem Umkristallisieren aus heisser verdünnter Salzsäure, in die man zweckmässig während des Erkaltens einige Blasen von Chlor einleitet, analysenrein erhalten werden.

Erfolgt die Bildung der Doppelsalze bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man dunkelrot gefärbte, ziemlich schwere Pulver, die beim Auswaschen leicht durchs Filter gehen, also äusserst fein verteilt sind. Die aus heissen Lösungen der Komponenten sich ausscheidenden Produkte sind dagegen tiefschwarzrot bis grünlichschwarz gefärbt, bilden direkt etwas grössere lebhaft lichtbrechende Kristalle und lassen sich daher besser weiterbehandeln. In feinzerriebenem Zustande stellen alle diese Verbindungen tiefrot gefärbte Pulver dar.

Die Alkalihexachloroirideate lösen sich nur langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser; ebenso werden sie von 10%iger Salzsäure in der Kälte nur schwierig, in der Siedehitze aber in so befriedigender Menge aufgenommen, dass man sie aus dieser Säure vorteilhaft umkristallisieren kann. Die Lösungen sind im konzentrierten Zustande tiefbraunrot gefärbt und nehmen beim Verdünnen mit viel Wasser eine rein gelbe Farbe an. Alkohol vermag die Produkte nicht zu lösen.

Mit Ausnahme des Ammoniumsalzes besitzen alle Alkalihexachloroirideate die unangenehme Eigenschaft, Spuren von Wasser äusserst hartnäckig zurückzuhalten, selbst wenn die Salze, zu einem ausserordentlich feinen Pulver zerrieben, tage- und wochenlang im evakuierten Exsikkator aufbewahrt werden. Diese Spuren von Wasser werden von den

[1]) Bull. Soc. Chim. [2] **43**, 154 (1885).

[2]) Vgl. auch Carl Renz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 105 (1903), der eine Pyridinverbindung $IrCl_4$, $2C_5H_5N$ und eine Chinolinverbindung $IrCl_4$, C_9H_7N beschreibt.

gepulverten Substanzen erst abgegeben, wenn man die Produkte bis auf die Zersetzungstemperatur erhitzt. K. Seubert hat aus diesem Grunde Kaliumhexachloroirideat, das ihm zu Atomgewichtsbestimmungen diente, im Chlorstrome erhitzt.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir eine grössere Anzahl von Doppelsalzen des Iridechlorids mit Chlorhydraten organischer Basen dargestellt.

Diese Verbindungen scheiden sich beim Vermischen der gelösten Komponenten meist augenblicklich in Form prachtvoll gefärbter, stark lichtbrechender Kristalle, die das Licht mit roter Farbe durchlassen, ab und können durch Umkristallisieren aus heisser, 10%iger Salzsäure leicht in analysenreinem Zustande erhalten werden. Bei langsam erfolgendem Abkühlen werden oft grössere Kristallaggregate erhalten. Auch diese Doppelsalze liefern, wie die Alkalihexachloroirideate, beim Zerreiben rotgefärbte Pulver.

Die Doppelsalze lösen sich in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zu rotbraun gefärbten Flüssigkeiten, die beim Verdünnen eine gelbe Farbe annehmen; ihre Lösung in 10%iger Salzsäure zeigt die gleichen Eigenschaften. Sie sind in absolutem Alkohol selbst bei Siedehitze ausserordentlich schwer löslich, doch genügen wenige Tropfen von Wasser, bzw. verdünnter Salzsäure, um den Alkohol gelb zu färben.

Analysiert wurden die aus Salzsäure umkristallisierten, feinst pulverisierten und lufttrockenen Verbindungen nach der von mir schon früher kurz beschriebenen Methode[1]; nur liessen wir das reduzierte Iridium im sauerstofffreien Kohlendioxydstrome abkühlen.

Herr Professor Dr. H. Lenk hatte die Güte, alle Verbindungen kristallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von F. Lindner.)

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden kurz beschriebenen Versuche diente pulverförmiges Iridium, das von C. W. Heraeus in Hanau für die in Angriff genommene Atomgewichtsbestimmung besonders gereinigt und dargestellt worden war. Ich werde an andrer Stelle über den Reinheitsgrad des Materials berichten und will hier nur mitteilen, dass uns chemisch reines Iridium zur Verfügung stand.

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 23 (1905).

I. Darstellung von Iridechlorid, $IrCl_4$.

Es wurde bereits erwähnt, dass sich zur Reindarstellung von Hexachloroirideaten das Iridechlorid besonders eignet. Infolgedessen sind zahlreiche Versuche angestellt worden, um zu entscheiden, auf welchem Wege diese Verbindung am leichtesten und im reinsten Zustande erhalten werden kann.

Wir fanden, wie auch E. Rimbach und F. Korten, dass die von Vauquelin ausgearbeitete Methode am besten und vorteilhaftesten zum Ziele führt. Wenn man die Vorsicht gebraucht, die Lösung des Ammoniumhexachloroirideats durch gasförmiges Chlor bei niedriger Temperatur zu zersetzen und aus dem Reaktionsgemische das Wasser und die überschüssige Salzsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur und unter 12 bis 15 mm Druck abzudestillieren, hat man Chlorstickstoff, vor dem Berzelius warnt, nicht zu befürchten.

Zur Darstellung des Chlorids wurde demgemäss folgender Weg eingeschlagen:

Man leitete über ein schwachglühendes innig verriebenes Gemenge von pulverförmigem Iridium und Kaliumchlorid, bzw. Natriumchlorid gasförmiges Chlor, löste das Reaktionsprodukt in der nötigen Menge Wasser und filtrierte von geringen Spuren nicht angegriffenen Iridiums ab. Das Filtrat wurde mit Chlorgas gesättigt und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Ammoniumchlorid vermischt, worauf man das sich hierbei in vorzüglicher Ausbeute abscheidende Ammoniumsalz nach zweimaligem Umkristallisieren in möglichst wenig kaltem Wasser löste und bei + 4° durch gasförmiges Chlor zersetzte. Man engte die resultierende Flüssigkeit unter 12 bis 15 mm Druck und bei 35 bis 40° soweit als möglich ein und liess den Rückstand im evakuierten Exsikkator über reinstem Calciumoxyd eindunsten.

So wurde Iridechlorid als glänzende, tiefbraun gefärbte und zwar, wie ich in Übereinstimmung mit E. Rimbach und F. Korten konstatiere, kristallinische Masse erhalten, die, sehr hygroskopisch, an der Luft zu einer bromähnlichen, schweren Flüssigkeit zerfliesst und von mässig verdünnter Salzsäure glatt gelöst wird. Die hierbei entstehende klare und recht gut haltbare Flüssigkeit ist spezifisch ziemlich schwer; sie ist tiefbraunrot gefärbt und nimmt beim Verdünnen mit viel Wasser eine gelbe Farbe an.

II. Ammoniumhexachloroirideat, $(NH_4)_2IrCl_6$.

Die Verbindung wurde aus der Lösung des nicht näher untersuchten Natriumhexachloroirideats durch konzentrierte wässerige Lösungen

von Ammoniumchlorid gefällt und stellte nach zweimaligem Umkristallisieren stark lichtbrechende, kleine, tiefschwarzrot, fast schwarz gefärbte reguläre Oktaeder dar. Das Produkt liefert beim Zerreiben, wie alle übrigen Chlorosalze, ein tiefrot gefärbtes Pulver, das Wasser auch nicht in Spuren zurückhält.

1) 0,1432 g Sbst.: 0,0630 g *Ir*. 2) 0,2006 g Sbst.: 0,0881 g *Ir*. 3) 0,1870 g Sbst.: 0,0822 g *Ir*.

$N_2H_8IrCl_6$. Ber. *Ir*. 43,70. Gef. *Ir*. 1) 43,99; 2) 43,92; 3) 43,95.

III. Kaliumhexachloroirideat, K_2IrCl_6.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde durch Vermischen heisser Lösungen von Iridechlorid und Kaliumchlorid in Gestalt kleiner, stark lichtbrechender, tiefschwarzrot, fast schwarz gefärbter, regulärer Oktaeder gewonnen. Es hält auch im pulverisierten Zustande Wasser hartnäckig zurück.

1) 0,1052 g Sbst.: 0,0422 g *Ir*. 2) 0,1330 g Sbst.: 0,0529 g *Ir*.

K_2IrCl_6. Ber. *Ir*. 39,89. Gef. *Ir*. 1) 40,11; 2) 39,77.

IV. Rubidiumhexachloroirideat, Rb_2IrCl_6.

Das Chlorosalz wurde bei der Einwirkung von Rubidiumchlorid auf Iridechlorid in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur als tiefrot gefärbter, mikrokristallinischer Niederschlag erhalten[1]). Lässt man die Bildung des Produkts in der Wärme vor sich gehen, so gewinnt man grünlichschwarz gefärbte, stark lichtbrechende, reguläre Oktaeder, die sich aus heisser verdünnter Salzsäure unzersetzt und ebenso dunkel gefärbt wieder abscheiden. Auch diese Verbindung hält in Pulverform Spuren von Wasser energisch zurück.

1) 0,1882 g Sbst.: 0,0626 g *Ir*. 2) 0,1988 g Sbst.: 0,0660 g *Ir*.

Rb_2IrCl_6. Ber. *Ir*. 33,48. Gef. *Ir*. 1) 33,26; 2) 33,19.

V. Caesiumhexachloroirideat, Cs_2IrCl_6.

Dieses Produkt wird aus den Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls in Form eines äusserst fein verteilten, rotgefärbten Kristallpulvers abgeschieden. Lässt man es jedoch wieder aus heissen Lösungen entstehen, so erhält man kleine, stark lichtbrechende, je nach der Konzentration der Flüssigkeit tiefbraunrot bis grünlichschwarz gefärbte, reguläre Oktaeder, die sich aus heisser, verdünnter Salzsäure

[1]) In dieser Form ist das Salz von E. Rimbach und F. Korten analysiert worden.

umkristallisieren lassen. Selbst im feinstgepulverten Zustande hält auch dieses Produkt Spuren von Wasser sehr hartnäckig zurück.

1) 0,2251 g Sbst.: 0,0642 g *Ir*. 2) 0,2470 g Sbst.: 0,0704 g *Ir*.
Cs_2IrCl_6. Ber. *Ir*. 28,75. Gef. *Ir*. 1) 28,52; 2) 28,50.

VI. Monomethylammoniumhexachloroirideat, $[CH_3.NH_3]_2IrCl_6$.

Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur sofort, aus heissen Lösungen nach und nach in Form eines stark lichtbrechenden, kristallinischen Niederschlags aus. Beim Umkristallisieren aus verdünnter, heisser Salzsäure erhält man kleine, dunkelrotbraun gefärbte, glitzernde, hexagonale Platten und Tafeln. Wie bei allen andern noch zu beschreibenden Chlorosalzen lassen auch hier die Kristalle das Licht mit roter Farbe durchscheinen.

1) 0,1685 g Sbst.: 0,0680 g *Ir*. 2) 0,0894 g Sbst.: 0,0363 g *Ir*. 3) 0,1260 g Sbst.: 0,0508 g *Ir*. 4) 0,0608 g Sbst.: 3,5 ccm *N*. (17°; 716 mm).
$C_2H_{12}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 41,08. Gef. *Ir*. 1) 40,36; 2) 40,61; 3) 40,32. Ber. *N*. 5,96. Gef. *N*. 4) 6,38.

VII. Dimethylammoniumhexachloroirideat, $[(CH_3)_2.NH_2]_2IrCl_6$.

Man erhält aus der Lösung der Komponenten direkt stark lichtbrechende Kristalle, die nach dem Umkristallisieren kleine, verfilzte, rotbraun gefärbte Nadeln bilden. Sie erscheinen bei der Betrachtung unter dem Mikroskop als Spiesse und gehören dem rhombischen Systeme an.

1) 0,0665 g Sbst.: 0,0264 g *Ir*. 2) 0,1000 g Sbst.: 0.0391 g *Ir*.
$C_4H_{16}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 38,77. Gef. *Ir*. 1) 39,69; 2) 39,10.

VIII. Trimethylammoniumhexachloroirideat, $[(CH_3)_3.NH]_2IrCl_6$.

Kristallisiert man die beim Vermischen der Komponenten sich nach und nach abscheidenden, stark lichtbrechenden Kristalle aus verdünnter Salzsäure um, so gewinnt man die Verbindung in Gestalt von prachtvoll rotgefärbten, rhombischen Tafeln, die das Licht mit grüner Farbe reflektieren.

1) 0,0747 g Sbst.: 0,0272 g *Ir*. 2) 0,1076 g Sbst.: 0,0393 g *Ir*.
$C_6H_{20}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 36,71. Gef. *Ir*. 1) 36,41; 2) 36,52.

IX. Monoaethylammoniumhexachloroirideat, $[C_2H_5.NH_3]_2IrCl_6$.

Iridechlorid und Aethylammoniumchlorid scheiden, in Lösung zusammengebracht, sofort einen stark lichtbrechenden, kristallinischen Niederschlag aus, der beim Umkristallisieren dunkelrotbraun gefärbte, hexagonale

Kristalle liefert. In grösseren Aggregaten erscheint das Chlorosalz in Form von Blättchen, die aber unter dem Mikroskop die Kristallstruktur deutlich erkennen lassen.

1) 0,0772 g Sbst.: 0,0296 g *Ir*. 2) 0,0600 g Sbst.: 0,0231 g *Ir*.
$C_4H_{16}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 38,77. Gef. *Ir*. 1) 38,34; 2) 38,50.

X. Diäthylammoniumhexachloroirideat, $[(C_2H_5)_2 . NH_2]_2IrCl_6$.

Die beim Vermischen der Komponenten sich augenblicklich abscheidenden Kristalle werden durch Umkristallisieren in stark lichtbrechenden, prächtig rotgefärbten und das Licht mit grüner Farbe reflektierenden, rhombischen Platten erhalten. Bei langsam erfolgendem Auskristallisieren aus verdünnten Lösungen werden leicht grosse, gut ausgebildete Kristalle gewonnen.

1) 0·0974 g Sbst.: 0,0335 g *Ir*. 2) 0,1137 g Sbst.: 0,0394 g *Ir*.
$C_8H_{24}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 34,85. Gef. *Ir*. 1) 34,40; 2) 34,65.

XI. Triäthylammoniumhexachloroirideat, $[(C_2H_5)_3 . NH]_2IrCl_6$.

Die Verbindung schied sich erst beim Einengen der Lösungen von Iridechlorid und Triäthylammoniumchlorid in Form eines prächtig kristallisierenden Niederschlags ab, der in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich ist. Nach dem Umkristallisieren lagen dunkelrot gefärbte, stark lichtbrechende und das Licht mit grüner Farbe reflektierende, rhombische, spiessähnliche Kristalle vor. Aus stärker verdünnten Lösungen werden grössere Aggregate in Form rotbraun gefärbter Blättchen erhalten, die unter dem Mikroskop die Kristallstruktur deutlich erkennen und das Licht mit braunroter Farbe durchscheinen lassen.

0,0799 g Sbst.: 0,0251 g *Ir*.
$C_{12}H_{32}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 31,65. Gef. *Ir*. 31,42.

XII. Propylammoniumhexachloroirideat, $[C_3H_7 . NH_3]_2IrCl_6$.

Dieses Chlorosalz scheidet sich augenblicklich in kristallisiertem Zustande ab, wenn die Lösungen der Komponenten miteinander vermischt werden. Der Niederschlag wird beim Umkristallisieren in Form sehr dunkel, fast schwarz gefärbter, lichtbrechender Kristalle erhalten, die sich unter dem Mikroskop als dicke Spiesse, bzw. als dünne und feine, übereinander gelagerte Nadeln erkennen lassen und dem regulären Systeme angehören.

1) 0,0952 g Sbst.: 0,0349 g *Ir*. 2) 0,1290 g Sbst.: 0,0471 g *Ir*.
$C_6H_{20}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 36,71. Gef. *Ir*. 1) 36,66; 2) 36,51.

XIII. Iso-Propylammoniumhexachloroirideat, $[C_3H_7 . NH_3]_2IrCl_6$.

Das Produkt scheidet sich, wie das normale Propylaminderivat, ebenfalls sofort aus, wenn man die Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken lässt. Der kristallinische Niederschlag liefert beim Umkristallisieren dicke, rotbraun gefärbte, stark lichtbrechende Spiesse, bzw. dünne, das Licht mit rotbrauner Farbe durchlassende, kreuzweise übereinander liegende Nadeln. Die Kristalle sind monoklin.

0,1244 g Sbst.: 0,0458 g *Ir*.
$C_6H_{20}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 36,71. Gef. *Ir*. 36,81.

XIV. Dipropylammoniumhexachloroirideat, $[(C_3H_7)_2 . NH_2]_2IrCl_6$.

Bringt man die Lösungen von Iridechlorid und normalem Dipropylammoniumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so scheidet sich nach und nach ein glitzernder, kristallinischer Niederschlag aus, dessen Reinigung Schwierigkeiten bietet. Das Chlorosalz besitzt fast die gleiche Löslichkeit, wie Dipropylammoniumchlorid und ist daher, wenn man berechnete Mengen der Komponenten miteinander reagieren lässt, mit dem Chlorhydrat der Base verunreinigt und von diesem nur durch wiederholtes Umkristallisieren aus Iridechlorid enthaltender Salzsäure zu befreien. Die Verbindung wurde in grossen, braunrot gefärbten, lichtbrechenden, monoklinen Kristallen gewonnen.

0,1820 g Sbst.: 8,4 ccm *N*. (17°; 720 mm).
$C_{12}H_{32}N_2IrCl_6$. Ber. *N*. 4,59. Gef. *N*. 5,15.

XV. Butylammoniumhexachloroirideat, $[C_4H_9 . NH_3]_2IrCl_6$.

Das Doppelsalz wird beim Vermischen der gelösten Komponenten sogleich in Form eines glitzernden, kristallinischen Niederschlags ausgeschieden, der aus verdünnter Salzsäure in braunrot gefärbten, stark lichtbrechenden Tafeln und Platten kristallisiert. Die Kristalle gehören dem rhombischen Systeme an.

0,1202 g Sbst.: 0,0420 g *Ir*.
$C_8H_{24}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 34,85. Gef. *Ir*. 34,94.

XVI. Iso-Butylammoniumhexachloroirideat, $[C_4H_9 . NH_3]_2IrC$.

Die Abscheidung eines kristallinischen, glitzernden Niederschlags erfolgt auch bei der Einwirkung von Isobutylammoniumchlorid auf Iridechlorid augenblicklich. Beim Umkristallisieren schiessen aus verdünnter Salzsäure rotbraun gefärbte, grosse, stark lichtbrechende Blättchen an; aus stark verdünnten Lösungen scheiden sich nach

und nach ebenso gefärbte breite Nadeln und derbe Spiesse aus. Die Kristalle sind wahrscheinlich rhombisch.

1) 0,1032 g Sbst.: 0,0357 g *Ir*. 2) 0,0833 g Sbst.: 0,0289 g *Ir*.
$C_8H_{24}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 34,85. Gef. *Ir*. 1) 34,59; 2) 34,69.

XVII. Äthylendiammoniumhexachloroirideat, $[C_2H_4 . N_2H_6]IrCl_6$.

Wenn man Iridechlorid und Aethylendiammoniumchlorid miteinander reagieren lässt, so scheidet sich selbst bei grösserer Verdünnung der Lösungen ein tiefdunkel gefärbter, prächtig glitzernder, kristallinischer Niederschlag aus, der aus viel heisser, verdünnter Salzsäure in schwarz gefärbten, stark lichtbrechenden, aber das Licht nur in dünnen Schichten durchlassenden, rhombischen Platten erhalten wird.

1) 0,1678 g Sbst.: 0,0689 g *Ir*. 2) 0,2071 g Sbst.: 0,0864 g *Ir*.
$C_2H_{10}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 41,26. Gef. *Ir*. 1) 41,07; 2) 41,72.

XVIII. Propylendiammoniumhexachloroirideat, $[C_3H_6 . N_2H_6]IrCl_6$.

Auch diese Verbindung ist viel schwerer löslich, als die übrigen Chlorosalze, und wird daher ebenfalls selbst aus sehr stark verdünnten Lösungen der beiden Bestandteile noch als kristallinischer Niederschlag ausgeschieden. Nach dem Umkristallisieren bildete das Produkt sehr dunkel, fast schwarz gefärbte, lichtbrechende, rhombische Platten, die sich, wenn sie aus sehr stark verdünnter Salzsäure langsam auskristallisieren, leicht zu grösseren Kristallaggregaten vereinigen.

1) 0,1088 g Sbst.: 0,0435 g *Ir*. 2) 0,1167 g Sbst.: 0,0465 g *Ir*.
$C_3H_{12}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 40,07. Gef. *Ir*. 1) 39,98; 2) 39,84.

XIX. Pyridiniumhexachloroirideat, $[C_5H_5N . H]_2IrCl_6$.

Dieses Chlorosalz ist bereits von E. Rimbach und F. Korten aus gemischten wässerigen Lösungen von Iridechlorid und Pyridiniumchlorid nach einiger Zeit in Gestalt schwarz gefärbter Nadeln erhalten worden, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure einen Stich ins Grüne zeigten.

Wir arbeiteten, wie immer, mit einer salzsauren Lösung von Iridechlorid und erhielten auf Zusatz von Pyridiniumchloridlösung augenblicklich eine braunrot gefärbte, kristallinische Abscheidung. Nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure lagen lange und breite, braunrot gefärbte Nadeln vor, die sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop als monoklin erwiesen.

1) 0,1632 g Sbst.: 0,0556 g *Ir*. 2) 0,1551 g Sbst.: 0,0529 g *Ir*.
$C_{10}H_{12}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 34,12. Gef. *Ir*. 1) 34,06; 2) 34,10.

XX. α-Picoliniumhexachloroirideat, $[C_5H_4 . CH_3 . N . H]_2IrCl_6$.

Auch beim Zusammenbringen von α-Picoliniumchlorid und Iridechlorid bildete sich sogleich ein kristallinischer Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert in prachtvoll rot gefärbten, das Licht mit grüner Farbe reflektierenden dicken Spiessen und breiten Nadeln erhalten wird. Die langgestreckten, tafelförmigen Kristalle vereinigen sich leicht zu grösseren Aggregaten.

1) 0,1299 g Sbst.: 0,0419 g *Ir*. 2) 0,1176 g Sbst.: 0,0380 g *Ir*.
$C_{12}H_{16}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 32,50. Gef. *Ir*. 1) 32,26; 2) 32,31.

XXI. Chinoliniumhexachloroirideat, $[C_9H_7 . N . H]_2IrCl_6$.

Bei der Einwirkung von Chinoliniumchlorid auf Iridechlorid scheidet sich sofort eine rot gefärbte, aber schleimige Masse aus, die sich nur schlecht filtrieren lässt und selbst in heisser Salzsäure recht schwer löslich ist. Man erhält nach nochmaligem Umkristallisieren zarte und kleine, lichtbrechende, rotbraun gefärbte, monokline Nadeln.

0,0621 g Sbst.: 0,0181 g *Ir*.
$C_{18}H_{16}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 28,99. Gef. *Ir*. 29,15.

XXII. Benzylammoniumhexachloroirideat, $[C_6H_5 . CH_2 . NH_3]_2IrCl_6$.

Dieses Produkt fällt beim Vermischen der Komponenten sogleich als kristillinischer, in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslicher Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren werden prachtvoll rot bis braunrot gefärbte, lichtbrechende Nädelchen erhalten, die sich bei langsam erfolgendem Auskristallisieren leicht zu grösseren Aggregaten vereinigen und dem rhombischen Systeme angehören.

1) 0,1156 g Sbst.: 0,0365 g *Ir*. 2) 0,0654 g Sbst.: 0,0204 g *Ir*.
$C_{14}H_{20}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 31,04. Gef. *Ir*. 1) 31,57; 2) 31,19.

XXIII. Dibenzylammoniumhexachloroirideat, $[(C_6H_5 . CH_2)_2NH_2]_2IrCl_6$.

Das Doppelsalz wird beim Zusammenbringen der Komponenten augenblicklich als kristallinischer Niederschlag ausgeschieden und stellt nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure kleine, braunrot gefärbte, lichtbrechende, rhombische Nadeln dar.

0,0555 g Sbst.: 0,0135 g *Ir*.
$C_{28}H_{32}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 24,08. Gef. *Ir*. 24,32.

XXIV. Benzyläthylammoniumhexachloroirideat,

$[C_6H_5 . CH_2 . NH . C_2H_5 . H]_2IrCl_6$.

Auch Benzyläthylammoniumchlorid und Iridechlorid reagieren bei gewöhnlicher Temperatur sogleich unter Abscheidung eines kristal-

linischen, glitzernden Niederschlags, der aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert in rotbraun gefärbten, stark lichtbrechenden, verfilzten Nädelchen oder kurzen Spiessen, bzw. in braunrot gefärbten, breiten und zentimeterlangen Nadeln erhalten wird. Die Kristalle gehören dem rhombischen Systeme an.

1) 0,0636 g Sbst.: 0,0181 g *Ir*. 2) 0,1445 g Sbst.: 5,6 ccm *N*. (13°; 723 mm).
$C_{18}H_{28}N_2IrCl_6$. Ber. *Ir*. 28,47. Gef. *Ir*. 1) 28,46. Ber. *N*. 4,13. Gef. *N*. 2) 4,40.

Die vorliegende Untersuchung wurde, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, durch Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ermöglicht.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der Universität,
Februar 1909.

De l'importance de la chimie physique pour la détermination des poids atomiques.

Par

Ph. A. Guye.

Lorsqu'on jette un coup d'œil rétrospectif sur les travaux, exécutés depuis Berzélius, en vue de déterminer les valeurs les plus exactes des poids atomiques, on reste frappé de la pauvreté d'invention dont les chimistes ont fait preuve dans ce domaine. Les méthodes fondamentales, et sur lesquelles on travaille encore aujourd'hui, se trouvent presque toutes décrites, sinon dans les détails, du moins en principe, dans l'œuvre du Maître Suédois. Ses plus illustres continuateurs ont cherché, ou bien à augmenter la précision de ses méthodes, — c'est le cas de Marignac à Genève, et de Stas à Bruxelles, qui resteront tous deux des modèles pour leur époque, — ou bien à en multiplier les applications en se contentant d'une précision moyenne, — c'est la caractéristique des nombreuses déterminations atomiques de Dumas à Paris. Les modernes ne se sont préoccupés, à de rares exceptions près, pendant toute la seconde moitié du 19ème siècle, que d'appliquer ces mêmes méthodes, avec la technique spéciale et très perfectionnée que l'on doit à Stas, aux éléments qui n'avaient pas été étudiés par le grand chimiste belge. On sait l'œuvre considérable accomplie dans cette direction, par le Prof. Richards et par l'école de Harvard, pour ne mentionner ici que des travaux contemporains parmi les plus connus et les plus justement estimés.

Depuis dix ans à peine, et à la suite de la découverte de diverses erreurs dans les déterminations de Stas, notamment en ce qui concerne le poids atomique de l'argent, on a cependant repris la révision des poids atomiques fondamentaux.

Ces travaux de révision ont été poursuivis en partie d'après les méthodes anciennes, poussées au maximum de la précision qu'elles peuvent donner, en partie aussi, d'après des méthodes nouvelles, inspirées surtout des progrès et de la technique physico-chimiques.

Cette branche de la science, qui a déjà rajeuni tant de domaines scientifiques, tels que la chimie physiologique, la métallurgie, la géologie, etc., semble appelée à rénover aussi, et de fond en comble, la technique et les méthodes de détermination des poids atomiques; elle y a déjà largement contribué; elle doit nécessairement y contribuer toujours davantage. Aussi nous a-t-il paru de circonstance d'attirer l'attention des chimistes sur cette évolution, en précisant ce que l'on doit déjà dans ce domaine à la chimie physique, et ce qu'on peut en attendre. C'est en même temps pour nous une manière de nous associer aux solennités scientifiques par lesquelles on célèbre cette année, dans la patrie de Berzélius, l'œuvre d'un des Maîtres les plus illustres de la chimie physique contemporaine.

I. Ce qui a été fait.

A tout seigneur, tout honneur. C'est dans les travaux de Harvard que l'on trouve les premières conquêtes de la chimie physique dans le domaine de la détermination des poids atomiques. L'activité de cette brillante école a fait l'objet récemment de deux études d'ensemble, dues à la plume du Prof. T. W. Richards[1]). Ces belles pages d'histoire scientifique, encore présentes à la mémoire de tous, nous dispensent d'entrer dans de longs développements; il nous suffira d'en caractériser ici quelques-uns des traits les plus saillants au point de vue spécial qui nous occupe.

Le mémoire de Cooke et Richards[2]), sur la synthèse de l'eau, publié en 1887, est à mentionner tout d'abord; c'est une des premières fois que l'on ait réalisé une synthèse chimique précise avec pesée de l'un des éléments — l'hydrogène, — par une méthode purement physique; la correction apportée ultérieurement[3]) au résultat primitif, à la suite de la découverte, par Lord Rayleigh[4]), du phénomène de contraction des ballons vides, marque une seconde étape dans ce mouvement de pénétration de la chimie physique.

Dans la suite des travaux de Harvard, exécutés ou inspirés principalement par Richards, et qui forment comme le prolongement de

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2767 (1907); Journ. d. Chim. phys. **6**, 92 (1908). Consulter aussi le beau volume, récemment paru, du même auteur: „Exper. Untersuchungen über Atomgewichte" (Leipzig 1909), ou l'on trouvera la traduction allemande de tous les mémoires de l'école de Harvard.

[2]) Proc. Amer. Acad. **23**, 149 (1887); Amer. chem. Journ. **10**, 81 (1888).

[3]) Proc. Amer. Acad. **23**, 182 (1887); Amer. chem. Journ. **10**, 191 (1888).

[4]) Proc. Roy. Soc. **43**, 356 (1888).

l'œuvre de Stas et de Marignac, c'est encore à la chimie physique qu'il faut rattacher les perfectionnements les plus importants apportés à la technique proprement dite du grand chimiste belge. Il suffira de rappeler dans cette direction: 1) les procédés pour la purification, la distillation et la pesée des corps hygroscopiques, tels que les chlorures et bromures de zinc, de fer, de cobalt, de nickel, etc.: le «Bottling apparatus» est désormais un appareil classique; 2) la très ingénieuse méthode du néphélomètre, pour déterminer le moment précis où une solution de nitrate d'argent a réagi totalement avec une solution d'un chlorure, bromure ou iodure; 3) les conditions spéciales de dilution à observer pour éviter qu'une partie des sels halogénés en solution, ne soit prise par absorption, dans le précipité de chlorure (bromure ou iodure) d'argent et échappe ainsi à la réaction étudiée; 4) les précautions toutes particulières apportées à la purification, par cristallisation, des sels analysés, pour éliminer notamment les dernières traces d'eau incluses; 5) l'emploi de plus en plus fréquent du matériel de silice, dont la synthèse récente du nitrate d'argent a fourni une si intéressante application (Richards et Forbes).

Les synthèses et analyses totales, avec pesée du composé et de tous ses constituants — si supérieures à tous égards à ces mêmes opérations partielles, lorsqu'il s'agit de déterminations de poids atomiques, et dont les premières, il convient de le rappeler, sont celles de l'iodure, du bromure et de l'iodate d'argent, exécutées par Stas, — ne tendent à se généraliser que depuis les progrès de la technique expérimentale particulière à la chimie physique. Le travail magistral, aujourd'hui classique, de Morley sur la synthèse totale de l'eau, par union directe de l'hydrogène et de l'oxygène, en regard duquel il convient de mentionner aussi de façon particulière les belles recherches, toutes récentes, sur le même sujet, de W. A. Noyes[1]), fera certainement époque dans ce domaine. C'est avec la pénétration des méthodes de travail, reposant d'une part sur la construction courante des appareils en verre soudé et, d'autre part, sur l'emploi de l'air liquide, comme moyen de réaliser les basses températures, que sont devenues possibles des expériences, telles que celles de Dixon et Edgar[2]), sur la synthèse totale du gaz acide chlorhydrique à partir des éléments, ou de Noyes et Weber[3]) sur le même sujet; il en est de même de l'analyse complète du protoxyde d'azote N_2O, et plus récemment du gaz NH_3, exécutées à Genève,

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **29,** 1738 (1907).

[2]) Trans. Phil. Soc. **205,** 169 (1905); Edgar, Id. **209,** 1 (1908).

[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **30,** 13 (1908).

gravimétriquement, et volumétriquement[1]), ainsi que de l'analyse complète du bioxyde d'azote NO, faite, peu après, par R. W. Gray[2]); enfin, des recherches toutes récentes ont montré la possibilité d'effectuer, de façon analogue, l'analyse totale du gaz $NOCl$ et de relier ainsi directement à l'oxygène le poids atomique du chlore[3]). C'est au cours de ces travaux qu'on a mis en œuvre pour la première fois la pesée exacte des gaz liquéfiés dans des appareils en verre, ou même en acier supportant la pression, ou que l'on a utilisé dans le même but le pouvoir absorbant du charbon vis-à-vis de certains gaz. L'action catalytique des métaux divisés a été appliquée aussi pour réaliser, à des températures relativement basses, les réactions sur lesquelles a été fondée l'analyse complète du chlorure de nitrosyle.

Dans une troisième direction, la chimie physique a fait œuvre créatrice en dotant la science de méthodes nouvelles, tant au point de vue théorique, qu'au point de vue expérimental, ayant pour objet le calcul rigoureux des poids moléculaires exacts des gaz à partir de leurs densités. On sait qu'en principe ces méthodes consistent à déterminer expérimentalement la densité d'un gaz et l'écart à la loi Avogadro, en s'inspirant de formules déduites de la théorie cinétique des gaz, et en particulier, de l'équation de van der Waals. Réduites à leur plus grande simplicité, ces méthodes se ramènent toutes à la conception suivante: sachant qu'une molécule-gramme d'un gaz parfait occupe à 0° et sous 1 atm. un volume R de 22,410 litres, si l'on désigne par L le poids du litre normal d'un gaz réel à 0° et sous 1 atm., son poids moléculaire exact est donné par la relation:

$$M = \frac{RL}{1 + \lambda}$$

la quantité λ mesure l'écart à la loi d'Avogadro; elle représente la fraction de molécule-gramme qui se trouve, en plus ou en moins de l'unité, à 0° et sous 1 atm., dans le volume constant de 22,410 litres du gaz considéré; l'expérience a montré que λ est positif pour tous les gaz à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, pour lesquels cette quantité est négative.

Il est presque inutile de faire remarquer que ce qui donne une très grande importance à ces déterminations physico-chimiques, c'est

[1]) Guye et Bogdan, Journ. chim. phys. **3**, 357 (1905); Jaquerod et Bogdan, id. **3**, 562 (1905); Guye et Pintza, Comptes Rendus **147**, 925 (1908) et Mém. Soc. Phys. Genève **35**, 594. (1908).

[2]) R. W. Grey, Journ. chem. Soc. **87**, 1601 (1905); Thèse, Bonn 1907.

[3]) Guye et Fluss, Journ. chim. phys. **6**, 732 (1908).

qu'elles conduisent toujours à des valeurs des poids moléculaires reliées directement à celui de l'oxygène, base du système des poids atomiques.

Une semblable détermination comporte, d'après ce qui précède, un double travail expérimental: 1) la détermination de la densité L du gaz à 0°, 2) la détermination de l'écart λ à la loi d'Avogadro.

Les déterminations exactes des densités des gaz, effectuées tour à tour par des chimistes ou des physiciens, Morley, Leduc, Rayleigh, avaient déjà donné de très beaux résultats avec les gaz faciles à obtenir à l'état de pureté: O_2, N_2, H_2, A_r, SO_2, CO_2. La chimie physique n'a pas tardé à faire faire un progrès sérieux à ces mesures, soit en ce qui concerne les méthodes expérimentales du volumètre et des ballons qui ont été grandement simplifiées, soit en ce qui concerne la purification chimique des gas étudiés, à tel point que des observateurs différents, opérant par des méthodes différentes, sur les mêmes gaz, mais de provenances chimiques différentes, ont cependant obtenu des résultats concordant à $\pm$ 1/10000 près, même avec des gaz très difficiles à préparer purs, tel que les oxydes d'azote N_2O et NO. Voici à titre d'exemples, quelques valeurs de L obtenues dans divers laboratoires:

SO_2		CO_2		NO	
2·9266	(Paris, ballons)	1·9769	(Londres, ballons)	1·3402	(Bonn, ballons et volumètre)
2·9266	(Genève, volumètre)	1·9768	(Genève, volumètre)	1·3402	(Genève, ballons)
		N_2O		NH_3	
2·9266	(Genève, (ballons)	1·9777	(Londres, ballons)	0·7708	(Genève, volumètre)
		1·9777	(Genève, volumètre)	0·77085	(Cardiff, volumètre et ballons)

Quant à la détermination de l'écart λ à la loi d'Avogadro, elle peut se faire aujourd'hui par huit méthodes différentes; les deux premières ont été développées par Leduc, Rayleigh, D. Berthelot; les autres ont été étudiées à Genève. Les données expérimentales sur lesquelles elles reposent (coefficients de compressibilité, d'expansion ou de dilatation; constantes critiques) ne sont pas encore assez nombreuses, bien que, dans cette direction encore, on doive à la chimie physique plusieurs contributions expérimentales relatives aux coefficients de compressibilité (Jaquerod et Scheuer) et aux constantes critiques (Briner).

A l'heure actuelle, le problème n'est donc pas définitivement résolu. En moyenne, il paraît néanmoins établi que l'on peut d'ores et déjà fixer la valeur de $(1 + \lambda)$ avec une concordance voisine de $\pm$ 1/10000 entre les diverses méthodes, dans le cas des gaz à température critique inférieure à 0°, et de $\pm$ 1/5000 pour les gaz à température critique supérieure à 0°; pour les vapeurs organiques, étudiées par Ramsay et Steele, à

126°, la précision laisse encore à désirer, non en ce qui concerne les mesures, mais pour les formules à employer.

Nous avons résumé récemment l'état actuel de toute cette question, dans deux articles spéciaux[1]; les indications précédentes sont donc suffisantes pour marquer l'orientation toute nouvelle crée dans cette direction par la chimie physique; nous nous bornerons seulement à formuler encore deux remarques.

La première a trait à la portée très générale de ce problème dont l'importance est grande, non seulement, pour la détermination des poids atomiques, mais encore pour la chimie physique elle-même. On a souvent reproché à cette jeune à cette science toute nouvelle, de se contenter trop facilement de vérifications expérimentales à 10 % ou 20 % près, ce qui, il faut l'avouer, ne serait précisément pas le caractère d'une science très exacte. En abordant la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz, avec une exactitude de $^1/_{10000}$ à $^2/_{10000}$, comme elle vient de le faire avec succès déjà, elle donne la preuve de la vitalité des doctrines fondamentales qui sont à sa base. Dans tous les cas, les résultats déjà obtenus avec un petit nombre de gaz, permettent d'espérer beaucoup mieux dans un avenir rapproché, dès que l'on aura réuni des données expérimentales plus nombreuses; en se plaçant à un point de vue théorique, on peut même supposer que des méthodes analogues pourront un jour être étendues aux liquides et aux solutions.

Notre seconde remarque a pour but d'indiquer la conséquence pratique la plus importante qui est résultée des méthodes nouvelles de travail que nous venons de résumer: La détermination des poids moléculaires exacts des gaz azotés (N_2, N_2O, NO, NH_3) a révélé de façon remarquablement concordante une erreur de $^1/_{467}$ dans le poids atomique de l'azote, tel que l'avait déterminé Stas, la valeur si longtemps classique $N = 14{,}04$ devant être abaissée à $N = 14{,}01$. Ce résultat n'a pas tardé à être confirmé par les analyses totales, rappelées plus haut, des gaz N_2O et NO, et plus récemment par celle du gaz NH_3. Cette double série de constatations a fait apparaître immédiatement que le poids atomique de l'argent, tel que l'avait déterminé Stas et qui, depuis un demi-siècle, servait de base à la plupart des autres déterminations atomiques, était lui-même trop élevé de $^4/_{10000}$ à $^5/_{10000}$ et devait être

[1] Ph. A. Guye, Journ. chim. phys. **5**, 203 (1907). Recherches modernes sur les densités des gaz, et **6**, 769 (1908). Détermination expérimentale de l'écart à la loi d'Avogadro. Cf. aussi Mém. Soc. phys. Genève **35**, 547 (1908). — Sur la valeur comparée des déterminations physico-chimiques et chimiques des poids atomiques voir: Poids atomiques. 2e Supp. Dictionnaire de Wurtz **7**, 1 (1908).

abaissé à 107,89 ou 107,88. Cette constatation tout à fait inattendue[1]), signalée pour la première fois en 1905, vient d'être enregistrée par le Comité International des poids atomiques dans son rapport pour 1909. On conviendra que c'est certainement là un succès à l'actif de la chimie physique et qu'il fait bien augurer de l'avenir.

II. Ce qui reste à faire.

Les contributions de la chimie physique à la résolution du difficile problème de la détermination des poids atomiques, telles que nous venons de les résumer, ne sont rien en regard de celles que l'avenir réserve, pour peu que la jeune génération veuille bien diriger une partie seulement de son activité vers ce but. Les considérations que nous allons développer ont pour objet de le démontrer.

La technique des méthodes classiques et traditionelles de l'analyse chimique, reposant presque exclusivement sur l'emploi du ballon de verre, du verre à précipiter, du creuset, de la capsule, de l'entonnoir et de la grille à combustion, a donné en matière de déterminations atomiques, à peu près tout ce que l'on pouvait en attendre.

Il est évident que la technique expérimentale très variée et très nouvelle, avec laquelle le chimiste se familiarise dans les laboratoires de chimie physique, met à sa disposition des moyens de travail et d'investigation qui, seuls ou combinés avec les précédents, lui permettent d'aborder la résolution de problème d'analyses ou de synthèses qui auraient paru irréalisables autrefois.

L'habitude de plus en plus répandue de travailler avec des appareils que l'expérimentateur construit lui-même entièrement en verre soudé, la robinetterie rodée tenant le vide, la possibilité d'atteindre, de façon courante, les températures les plus élevées par le four électrique, ou les plus basses au moyen des gaz liquéfiés, de l'air liquide en particulier, les progrès réalisés dans la construction des appareils en silice ou dans la construction du matériel supportant les hautes pressions, les pompes perfectionnées pour faire le vide, etc, représentent des facteurs de la plus haute importance qui ont plus que décuplé, très certainement, les domaines réservés à l'investigation scientifique. On juge par là des perspectives variées qu'a devant lui le physico-chimiste abordant un problème de détermination atomique. En raison de la portée très étendue de tous ces moyens nouveaux, il n'y a presque plus de déterminations atomiques qui ne deviennent accessibles à l'expérience;

[1]) Cf. Ph. A. Guye, Conférence Soc. chim. Paris. Bull. Soc. chim. **33**, I à XLII (1905).

et comme les méthodes directes sont infiniment plus précises que les méthodes indirectes, en apparence les plus ingénieuses, on entrevoit l'époque prochaine où tous les principaux rapports atomiques pourront être établis par des méthodes directes et gagner ainsi en précision. Lorsque l'emploi de ces moyens puissants et nouveaux se sera généralisé, on se demandera avec étonnement comment on a pu se contenter si longtemps des voies détournées et si peu précises actuellement encore en honneur.

Mais ce n'est pas seulement en apportant le concours de son matériel et de sa technique de laboratoire que la chimie physique est appelée à rénover les méthodes de déterminations atomiques. On doit à cette jeune discipline des procédés de dosage d'une extrême sensibilité, certainement applicables aux travaux sur les poids atomiques. La méthode néphélométrique, élaborée au laboratoire de Harvard, en offre un exemple frappant; elle a permis de rectifier une série de rapports atomiques étudiés autrefois par Stas avec toute la précision réalisable à l'époque. De nombreux autres procédés physico-chimiques sont susceptibles de rendre des services analogues. Mentionnons en quelques-uns en passant: par la mesure des conductibilités électriques, on peut déceler avec une grande exactitude le point de neutralisation d'une base par un acide, ou déterminer la solubilité d'un sel à peu près insoluble; par la mesure de la conductibilité électrique d'un liquide très peu conducteur, on dosera des traces d'un électrolyte en solution. Dutoit a montré tout récemment encore la portée de ce genre de mesures; dans d'autres domaines, Bredig a mis en evidence l'extraordinaire sensibilité de la mesure de la vitesse de certaines réactions pour déceler les ions hydrogène à l'état de traces; Crismer a utilisé de même, dans un but analytique, la température de dissolution critique. Ce sont là des propriétés utilisables, avec bien d'autres, au cours des déterminations atomiques futures. Si l'on peut les employer avec confiance, c'est en raison de la vive clarté jettée sur leur interprétation par les conceptions si fécondes du Prof. Arrhenius.

La mécanique chimique éclaire d'un jour tout à fait nouveau le problème de la purification des corps et celui des réactions utilisées pour les synthèses ou analyses sur lesquelles reposent les déterminations atomiques. Il n'est pas inutile de s'y arrêter quelques instants.

La purification complète d'un corps doit être considérée aujourd'hui comme un travail toujours laborieux, et auquel on ne saurait porter assez d'attention en matière de détermination atomique. L'école de Harvard a déjà insisté sur son importance, en se plaçant à un point

de vue pratique. Il nous paraît utile d'en préciser les données au point de vue théorique.

Dans ce but considérons tout d'abord un gaz dont il faut éliminer une impureté à la dose de $^1/_{100000}$ en volume. On peut se faire une idée du minimum de travail théoriquement nécessaire pour atteindre ce résultat en supposant que l'on comprime ce gaz à 0° dans un cylyndre, au moyen d'un piston semi-perméable pour le gaz à purifier, et imperméable pour l'impureté; dans ces conditions, les deux gaz pourront être séparés avec une dépense de travail mesurée par la compression du gaz impur, de $^1/_{10000}$ atm. (pression partielle initiale) à 1 atm. (pression finale); la formule bien connue de la compression isothermique donne pour ce travail:

$$A = 1{\cdot}983\ T \log.\mathrm{nat}\ \frac{v}{V} = 1{\cdot}983\ T \log.\mathrm{nat}\ \frac{P}{p}\cdot$$

En admettant pour la simplicité du calcul, que les proportions (en volume) des deux gaz, soient de 10·000 molécules de l'un pour 1 molécule de l'autre, l'énergie dépensée serait théoriquement:

$$1{\cdot}983\,.\,273\ \log.\mathrm{nat}.\,10{\cdot}000 = 5000\ \mathrm{cal}.\mathrm{gr}.$$

pour 1 mol. gr. d'impureté à éliminer. A la dose de $^1/_{10000}$ l'impureté ne pourrait être séparée qu'avec une dépense d'énergie de 5000 cal. gr. Toute autre impureté, à la même teneur, exigera le même travail.

D'après la théorie, les mêmes considérations s'appliquent naturellement aux dissolutions étendues.

Le travail de purification d'un corps poussé jusqu'à l'élimination de toutes les impuretés en dessous de la dose totale de $^1/_{10000}$ représente donc une dépense d'énergie qui n'est pas négligeable. Comme ce résultat ne peut être atteint pratiquement qu'avec une dépense beaucoup plus considérable encore que celle envisagée dans le problème théorique, — le rendement énergétique des opérations par lesquelles on doit matériellement passer étant en général peu favorable, — il faut donc bien se pénétrer de cette idée que la purification d'un corps est toujours une opération longue et laborieuse, quels que soient les moyens pratiques mis en œuvre.

Ce qui accentue encore l'importance de cette remarque, c'est le fait qu'aucun des procédés usuels de purification ne peut donner des résultats toujours certains. Si la purification se fait par des moyens physiques, et notamment par distillation ou sublimation, on peut craindre la formation d'un mélange, à point d'ébullition constant, entre les deux corps à séparer; si l'on opère par cristallisation, c'est la formation de

mélanges de cristaux isomorphes ou de solutions solides qui est à redouter. Dans le premier cas, la constance du point d'ébullition, réalisée au bout d'un certain nombre de distillations (ou la constance de la tension de vapeur, s'il s'agit de la liquéfaction d'un gaz), ne sera pas une preuve absolue de la pureté du corps, pas plus que dans le second cas, on ne pourra se fier au fait que le point de fusion devient constant à partir d'un certain nombre de cristallisations. En d'autres termes, ces caractères ne constituent pas des preuves irrécusables de pureté, mais seulement des présomptions. Il est d'autant plus nécessaire de formuler cette réserve, que même s'il ne se forme pas un mélange à point d'ébullition constant, ou un mélange de cristaux isomorphes, on se trouve très souvent en face de difficultés purement pratiques qui tendent à produire le même résultat. Dans le phénomène de distillation, on observe souvent un entraînement mécanique, dans la phase vapeur, de petites vésicules liquides contenant les deux corps dans les proportions où ils se trouvaient dans la phase liquide elle-même; dans le phénomène de cristallisation, c'est la solution qui vient parfois s'interposer dans les cristaux au fur et à mesure de leur formation. Il est vrai que l'on peut s'affranchir du premier inconvénient, en partie du moins, en obligeant les vapeurs à circuler dans une colonne de rectification à chicanes (tubes déphlegmateurs à perles ou à laine de verre); dans le second cas, en agitant énergiquement le liquide pendant la cristallisation, de façon à éviter la formation de gros cristaux. Quoi qu'il en soit, la conclusion à tirer de ces observations, c'est qu'il est très difficile de pousser la purification, par des moyens physiques, de façon à pouvoir garantir la pureté absolue à $^1/_{10000}$ près, et que l'on n'est jamais certain de cette pureté.

Si nous passons maintenant aux procédés de purification par les moyens chimiques consistant, pour les gaz, à absorber par des réactifs appropriés, les impuretés dont on connaît ou présume l'existence, et pour les liquides ou les solutions, à précipiter ces impuretés par des réactifs également appropriés, il est certain qu'on n'est pas plus sûr ainsi d'arriver à un corps pur que par les moyens physiques. Il est d'abord évident que ce mode de faire ne peut être efficace que si l'on connaît d'avance les impuretés à éliminer; à l'exception d'un heureux hasard sur lequel on ne peut compter, il sera sans action sur les impuretés dont on ignore ou ne soupçonne pas la présence. A ce point de vue, la purification physique est supérieure: à défaut de certitude, elle présente de grandes chances pour éliminer les impuretés inconnues. La purification chimique présente un autre inconvénient résul-

tant du fait que les réactifs chimiques employés contiennent eux-mêmes des impuretés, connues ou inconnues, et que s'il fallait purifier chimiquement tous les réactifs chimiques employés, avec le même soin que celui apporté à la préparation du corps fondamental utilisé pour la détermination atomique, le travail serait sans issue; en effet, la purification chimique de chaque réactif comporterait à son tour l'emploi d'autres réactifs chimiques qui devraient eux-mêmes être purifiés, et ainsi de suite. Enfin, même si tous les réactifs étaient purs, on sait aujourd'hui par la chimie des colloïdes à quel point il faut craindre les entraînements mécaniques par les précipités; les phénomènes d'adsorption sont extrêmement fréquents, si ce n'est même inévitables[1]).

Indépendamment des craintes légitimes que l'on peut avoir d'introduire, avec chacun des réactifs utilisés pour la purification, des impuretés qui ne se trouvaient primitivement pas dans le corps à purifier, la purification chimique présente enfin un autre aléa: alors même que le réactif est pur, il peut réagir très faiblement, et d'une façon non prévue, avec le corps à purifier, qui se trouve ainsi contaminé à nouveau, et par suite moins pur après qu'avant. Les progrès de la mécanique chimiqe permettent d'admettre aujourd'hui qu'il n'y a pour ainsi dire pas de corps sans action chimique l'un sur l'autre; on peut donc considérer cet accident comme habituellement plus fréquent qu'on ne le suppose ou qu'on ne l'a constaté. Lors de la publication en 1860 du grand mémoire de Stas, Marignac avait déjà fait remarquer que tout en accumulant les précautions, notamment pour la purification des corps, Stas avait obtenu des nombres extrêmement voisins des siens[2]). Aujourd'hui il semble même que les nombres de Marignac sont en moyenne un peu plus exacts que ceux de Stas[3]). On peut donc conclure que l'expérience démontre qu'au delà d'un certain point, la purification chimique devient illusoire.

Afin de mieux faire ressortir l'importance de ces considérations, nous citerons encore deux exemples récents qui prouvent la possibilité d'erreurs dans des cas, où, à première vue, elles n'étaient certainement pas à craindre.

En desséchant le gaz HCl sur l'anhydride phosphorique, Richards et Wells[4]) ont remarqué qu'il y avait entraînement d'une trace d'un

[1]) Cf. Abegg sur ce sujet P. Frion, Journ. Chim. phys. **6**, 101 (1909).

[2]) Marignac a déterminé en moins de deux ans (1842—43) 7 poids atomiques. Stas a consacré plus de 15 ans (1850—60) et (1860—65) pour contrôler 10 poids atomiques parmi lesquels se trouvent les 7 précédents.

[3]) Cf. Brauner, Abegg's Handb. der anorg. Chemie II [1] p. 175 et 176.

[4]) loc. cit.

composé phosphoré volatile. Un fait analogue a été signalé à Genève[1], lors de la purification du gaz NO; le barbotage à travers une solution de potasse caustique, en vue de retenir les anhydrides nitreux et nitriques, provoque la formation d'un peu de protoxyde d'azote N_2O, plus difficile à éliminer ensuite par distillation fractionnée que ces anhydrides.

En exagérant et multipliant les procédés de purification chimique, on s'expose donc à contaminer le corps à purifier. Il paraît préférable de porter son attention sur le choix des réactions génératrices: les plus favorables sont celles à rendement presque théorique, ou celles dans lesquelles les produits formés et à séparer, présentent de grandes différences de volatilité, de fusibilité ou de solubilité.

Ces considérations, dans lesquelles on n'a fait que résumer des points de vue modernes de la chimie physique, permettent de préciser la marche à suivre pour obtenir, aussi purs que possible, les corps à utiliser pour les déterminations atomiques. La purification se fera d'abord par des moyens chimiques, mais sans exagérer outre mesure l'effort relatif à la préparation des réactifs purs à employer, problème qui est sans issue, on vient de le voir, et auquel on a certainement attribué trop d'importance ces dernières années; on évitera en particulier l'emploi de trop nombreux réactifs. La purification sera ensuite terminée par les moyens physiques qui seuls, présentent des chances d'éliminer les impuretés inconnues. Puis, comme on n'est jamais sûr de l'efficacité de la purification, on procédera à une nouvelle préparation du corps en question, en utilisant si possible des réactions génératrices toutes différentes (et, si possible des matières premières d'origine très différente) et en faisant intervenir, pour la purification chimique, d'autres agents chimiques s'il se peut. Le corps ainsi obtenu, et prêt pour la purification physique, ne contiendra vraisemblablement pas les mêmes impûretés que dans le premier cas, — et si, après la purification physique, il présente les mêmes propriétés que le premier échantillon, ou donne la même valeur du rapport atomique cherché, il y aura de grandes chances pour que les deux échantillons puissent être considérés comme purs; ces chances se transformeront presque en une certitude, si un troisième échantillon, de provenance chimique encore différente, donne les mêmes résultats que les deux premiers.

Si les principes de la mécanique chimique indiquent très nettement aujourd'hui la voie à suivre pour la purification des corps qui doivent servir aux déterminations atomiques, ils font aussi toucher du doigt les grandes difficultés que présente l'obtention d'un corps pur.

---

[1]) Guye et Davila, Mém. Soc. Phys. Genève. **35**, 617.

Ils doivent nous rendre très réservés sur les garanties que l'on peut donner à ce sujet. En ce qui nous concerne, et après avoir examiné un grand nombre de cas concrets, nous avons acquis la conviction que le nombre des déterminations atomiques pour lesquelles on a fait usage de corps purs à $^1/_{10000}$ près, au sens absolu du mot, doit être très petit. Pour rester optimiste, nous considérons que cette limite de pûreté absolue a été rarement atteinte, ou peut même être rarement atteinte[1]). Il en résulte que la nécessité de varier les méthodes de déterminations atomiques nous paraît plus grande encore que celle de pousser à l'extrême limite des procédés de purification dont l'efficacité n'est pas toujours certaine, et devient même parfois illusoire,ainsi que l'expérience l'a prouvé.

Les principes de la mécanique chimique ne sont pas moins utiles pour l'étude des conditions dans lesquelles on effectue les synthèses ou analyses chimiques qui sont à la base des déterminations atomiques. Une erreur commune aux anciens expérimentateurs est d'avoir considéré comme complètes des réactions qui ne sont en fait qu'équilibrées. Il en est résulté que l'on a admis ainsi comme absolues des valeurs de rapports atomiques qui n'étaient en réalité qu'approchées. Un exemple fera mieux comprendre ce qu'il faut entendre par là; il concerne la détermination du rapport *Ag:Cl.*

Parmi les méthodes suivies par les anciens expérimentateurs, l'une d'elle consiste à chauffer l'argent métallique pur dans un courant de chlore, et à déterminer l'augmentation de poids correspondant à un poids donné d'argent soumis à ce traitement. Les points de vue modernes démontrent que cette expérience ne peut pas donner directement, sans correction, une valeur exacte du rapport *Ag : Cl.* En effet, à la température où l'on opère, au rouge sombre, le chlorure d'argent a une tension de vapeur très faible, mais certainement non négligeable; si l'on emploie un excès de chlore, pour être sûr que les parties profondes de l'argent soient transformées, une trace de chlorure d'argent sera entraînée à l'état de vapeur par le courant de chlore en excès[2]); si l'on évite au contraire l'excès de chlore, la transformation de l'argent en chlorure ne sera pas complète; dans les deux cas on trouvera un poids atomique du chlore un peu trop faible par rapport à l'argent.

---

[1]) Marignac (Oeuvres etc. I, p. 92) estimait à $^1/_{1000}$ seulement la précision absolue de ses déterminations.

[2]) Köthner et Aeuer [(Lieb. Ann. **337**, 127 (1904)] indiquent une perte de $^2/_{1000000}$ g produite par le passage de plusieurs litres de chlore sur le chlorure d'argent fondu à une température voisine du point de fusion; la perte est nécessairement beaucoup plus grande la température plus haute qu'il faut atteindre pour transformer intégralement l'argent en chlorure.

Une expérience rigoureuse devrait donc comporter ou la détermination du chlorure d'argent entraîné par le chlore dans le premier cas, ce qui peut se faire en refroidissant suffisamment le courant de gaz chlore à la sortie du tube où ce gaz réagit, à chaud, sur l'argent, ou, dans le deuxième cas, la détermination de l'argent ayant échappé à la réaction. Malgré ces corrections, le résultat ne serait pas encore tout à fait probant, car on est en droit de se demander, si le chlorure d'argent fondu est bien exclusivement constitué par le sel répondant à la formule $Ag : Cl$. Les travaux modernes ont mis en évidence que l'argent, ainsi que plusieurs métaux analogues, donne deux chlorures, l'un répondant à la formule usuelle $AgCl$ et l'autre à la formule Ag_2Cl; ce dernier est analogue à de nombreux sous-chlorures, très bien isolés et caractérisés. Dès lors, lorsqu'on porte le chlorure d'argent à une température supérieure à son point de fusion, on est en droit de se demander si une petite partie ne se dédouble pas en sous-chlorure et si ce dernier ne donne pas lieu à l'équilibre:

$$2\ AgCl \rightleftarrows Ag_2Cl + {}^1/_2\ Cl_2,$$

une partie du chlore mis en liberté restant en solution dans le grand excès de chlorure $AgCl$ fondu qui se solidifiera ensuite[1]). L'importance de la correction résultant de cette dissociation ne pourrait être déterminée vraisemblablement qu'en étudiant à différentes températures plus élevées, l'équilibre en question, de façon à fixer les variations de la constante d'équilibre avec la température. On en déduirait alors la valeur de la correction, à moins que l'on ne prouve que l'on opère à une température assez basse pour que cette correction devienne négligeable.

La méthode suivie récemment à Harvard (1905) pour déterminer le rapport $Ag : Cl$ et consistant à dissoudre (comme l'avaient fait anté-

---

[1]) Les divers travaux publiés ces dernières années sur les sels Ag_2Cl, Ag_2Br, Ag_2J (cf. les excellents articles sur ce sujet dans Abegg's Handb. d. anorg. Chem. II 1 p. 676 et suivantes), rendent cette hypothèse très vraisemblable. On a égalemenl signalé de divers côtés que le chlorure d'argent, séché dans le vide à la température ordinaire, perd à la fusion $^1/_{10000}$ environ de son poids (Richards Exp. Unters. 1909 p. 731); d'après Richards, cette perte serait de l'eau, mais on n'a pas donné les preuves à l'appui de cette interprétation. Ne serait-ce pas plutôt une perte en chlore, ou en un mélange de chlore et d'eau? Sur les dérivés sous-halogénés cousulter, encore parmi les travaux récents: Wöhler (Zeitschr. f. anorg. Chemie **61**, 54), Trivelli (Zeitschr. f. wissensch. Photogr. **6**, 358). On retiendra l'importance d'une cause d'erreur de ce genre en remarquant qu'une perte de chlore égale à $^1/_{10000}$ du poids de chlorure d'argent a pour conséquence une erreur de $^4/_{10000}$ sur le poids atomique du chlore rapporté à l'argent.

rieurement Berzélius, Marignac et Stas) l'argent dans l'acide nitrique, à le précipiter ensuite par l'acide chlorhydrique pur, à rassembler, fondre et peser le chlorure d'argent, échappe en partie aux objections qui précèdent, les expérimentateurs modernes ayant apporté les corrections que comporte cette méthode. Elle tient aussi compte du fait que la réaction principale représente en réalité un équilibre:

$$NO_3Ag + HCl \rightleftarrows AgCl + NO_3H$$

car on a déterminé la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique étendu. Elle laisse cependant subsister le doute relatif à la formation du sous-chlorure Ag_2Cl au moment de la fusion du chlorure précipité. Ce doute n'est pas levé par la concordance des résultats obtenus en déterminant une fois le rapport $NaCl : AgCl$, et une fois le rapport $Ag : AgCl$, car, dans l'un et l'autre cas, la fusion et la pesée du chlorure d'argent sont effectuées dans les mêmes conditions.

Cet exemple nous paraît suffisant pour montrer comment les principes de la mécanique chimique doivent être appliqués à la discussion des réactions utilisées pour les déterminations atomiques. Il permet également de faire ressortir, une fois de plus, l'importance des synthèses ou analyses totales dans le but de lever certains doutes. Il est en effet évident que si l'on avait pesé, dans l' expérience précédente, non seulement l'argent et le chlorure d'argent, mais encore le chlore, cette expérience indiquerait immédiatement s'il y a ou non une perte appréciable en chlore au moment de la fusion du chlorure. Ce qu'il convient dans tous les cas de noter, c'est que les synthèses totales du bromure d'argent et de l'iodure d'argent, telles qu'elles ont été effectuées par Stas[1]), accusent toutes une perte de substance; cette perte est de $^1/_{33000}$, en moyenne, pour la synthèse de $AgBr$ et de $^1/_{20000}$, en moyenne, pour la synthèse de $Ag\,J$, ce qui est bien dans le sens indiqué. S'il n'y a pas d'autre cause d'erreur, il faudrait en conclure que les poids atomiques des halogènes, rapportés à l'argent, sont plutôt un peu trop faibles.

Les considérations que nous avons développées en prenant pour exemple le rapport $Ag : Cl$, à première vue si simple à déterminer, nous conduisent à examiner la précision absolue que l'on peut atteindre dans la détermination d'un rapport atomique.

Il est d'abord évident que si l'on admet, comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, que la pureté absolue d'un corps peut très rarement

---

[1]) Voir le résumé de ces synthèses: Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie (2e éd) I, p. 33 et 34.

être garantie à $\pm$ 1/10000 près, il est matériellement impossible d'atteindre une précision supérieure, en valeur absolue, dans la détermination d'un rapport atomique, à supposer même que cette détermination tienne compte de toutes les causes d'erreurs possibles de la méthode employée. A plus forte raison en sera-t-il ainsi, si une ou plusieurs des ces causes d'erreurs ont échappé à l'expérimentateur. Nous considérons donc que dans la plupart des cas, il est impossible de garantir l'exactitude absolue d'un rapport atomique à plus de 1/10000 près; cette appréciation est certainement optimiste. On a bien effectué à Harvard[1]) un grand nombre de déterminations très concordantes du rapport $Ag:Br$, avec du brome provenant de bromures différents; la concordance a même atteint 1/44000 pour les moyennes des dernières séries; mais la façon d'opérer pour la pesée du bromure d'argent étant toujours la même, et pouvant être entachée d'une erreur systématique, il n'y a pas lieu de retenir ce nombre de 1/44000 comme une mesure de la précision absolue des déterminations atomiques; il prouve seulement que le brome employé était pur, ou, du moins, toujours identique à lui-même.

Pour se faire une idée de la précision absolue réalisable actuellement, il faut comparer les résultats d'expériences présentant le caractère de synthèses ou d'analyses totales, exécutées de façon foncièrement différentes. La détermination du rapport $H_2:O$ par Morley[2]) d'une

[1]) Baxter, Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 1322 (1906).

[2]) On peut se demander si la différence entre les résultats de Morley et de Noyes pour le rapport H_2: O n'est pas due à un équilibre entre H_2O_2 et H_2O. Nernst [(Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 722 (1903)] a démontré qu'avec une élévation de température, l'équilibre représenté par l'équation:

$$2\,H_2O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2$$

se déplace dans le sens de la formation de l'eau oxygénée. Sous la pression de 0·1 atm. les quantités de H_2O_2, en %, en équilibre avec l'eau sont: à 1492° (absolus) 0·028 %; à 1140°, 0·0032 %; à 923°, 0.00036 % (loc. cit. p. 722). Dans les expériences de Morley, l'eau se formait par combustion de l'hydrogène dans l'oxygène, provoquée par l'étincelle électrique. Si l'on attribue à la présence d'une trace d'eau oxygénée la différence entre les résultats de Morley et ceux de Noyes, soit $\frac{2\cdot5}{10\,000}$, il faudrait que l'eau synthétique formée dans les expériences de Morley contienne:

$$\frac{2\cdot5\,.\,18}{(34-18)\,.\,10000} = \frac{2\cdot8}{10\,000}$$

d'eau oxygénée H_2O_2. En interpolant les données ci-dessus de Nernst, la température de formation correspondante serait de 1200° centigrades environ, ce qui semble plutôt un peu bas. On peut donc aussi supposer que l'eau formée contenait une trace d'ozone dissous, la formation d'ozone, sous l'action de l'étincelle étant conforme à l'expérience et à la théorie. Cf. Clément, Ann. Chim. Phys. [4] **14**, 334 (1904). A en juger par la facilité avec laquelle l'eau oxygénée se forme dans tous

part et par W. A. Noyes d'autre part, ainsi que celle du rapport $H:Cl$ par Dixon et Edgar, d'une part, et par Noyes et Weber, d'autre part, présentent ce double caractère. Elles conduisent aux résultats suivants:

Poids atomique H déduit du rapport $H_2:O$ pour $O=16$

d'après Morley (3 séries): 1·00762

„ Noyes (4 séries): 1·00787

écart relatif: $\frac{25}{100800} = \frac{2{\cdot}5}{10000}$

Poids atomique Cl déduit du rapport $H:Cl$ pour $H=1$

d'après Dixon et Edgar (2 séries): 35·194

„ Noyes et Weber (2 séries): 35·184

écart relatif: $\frac{10}{35190} = \frac{2{\cdot}8}{10000}$

Çes expériences, qui sont certainement parmi celles faites avec le plus de soin, et ont été éxécutées par des méthodes foncièrement différentes, — condition sine qua non pour l'objet de cette étude, — comportent donc dans leurs résultats, une divergence de $^3/_{10000}$ environ. C'est la preuve que nous n'exagérions pas lorsque nous affirmions plus haut qu'avec la plupart des déterminations atomiques, il est impossible à l'heure actuelle de garantir une précision *absolue* supérieure à $\pm {}^1/_{10000}$.

Le choix judicieux des méthodes de déterminations atomiques, tel est le dernier point que nous désirons traiter dans cette petite étude. On doit à Ostwald des pages excellentes[1]) sur ce sujet, dont les expérimentateurs modernes n'ont certainement pas assez tenu compte et qui auraient cependant évité bien des erreurs ou des tâtonnements inutiles; il convient donc de s'y arrêter quelques instants.

D'après ces considérations, les méthodes à suivre peuvent être divisées en trois groupes, caractérisés par la forme de la proportion utilisée pour le calcul du poids atomique à déterminer. Désignons par X ce poids atomique; par A et B des poids atomiques connus auxquels on relie le poids atomique cherché; par p et a les poids de substances

les phénomènes de combustion, — à tel point qu'on a fondé sur la combustion de l'hydrogène un procédé industriel de préparation de H_2O_2 (Cf. Kahlbaum, Z. f. Elektroch. **15**, 53 [1909]), — la présence de l'eau oxygénée paraît plus probable que celle de l'ozone dans l'eau synthétique obtenue dans les expériences de Morley. Cette cause d'erreur n'a pas été envisagée jusqu' à présent. Dans les synthèses de Noyes, effectuées à plus basse température, elle serait moins à craindre, bien que l'on ait cependant indiqué (Nernst, Theor. Chem. 1907, p. 688) que l'eau oxygénée se forme aussi par oxydation de l'hydrogène contenu dans le palladium.

[1]) Ostwald, Lehrb., 2e éd., t. I, p. 21.

pesées, dont le rapport $\frac{p}{a} = r$ ou rapport atomique; la méthode est dite du premier, deuxième ou troisième groupe, suivant que la proportion utilisée revêt l'une ou l'autre des formes suivantes:

1er groupe: $\frac{X}{A} = \frac{p}{a} = r$. Exemples: rapport $H_2:O$ pour déterminer H par rapport à O supposé connu; rapport $Cl:H$ pour déterminer Cl par rapport à H supposé connu.

2ème groupe: $\frac{X+B}{A} = \frac{p}{a} = r$. Exemple: rapport $NO_3Ag:Ag$ pour déterminer N par rapport à Ag et O supposés connus.

3ème groupe: $\frac{X+B}{X+A} = \frac{p}{a} = r$. Exemple: rapport $BaCl_2:BaSO_4$ pour déterminer Ba par rapport à Cl, S et O supposés connus.

Ainsi qu'il est facile de le démontrer, ce sont les méthodes du premier groupe qui sont de beaucoup les plus précises; ce sont celles du troisième groupe qui le sont le moins; avec ces dernières, il n'est pas rare qu'une erreur donnée sur r soit multipliée par 10 lorsqu'on calcule la valeur de X. Ces méthodes du troisième groupe devraient donc depuis longtemps être abandonnées; on se demande par quelle sorte d'aberration, de laborieux efforts sont tentés chaque année pour déterminer des poids atomiques par des procédés aussi arriérés et inexacts. Ils ne peuvent se justifier que pour les déterminations relatives à des éléments très rares, avec lesquels il est impossible de procéder autrement.

Ces conclusions deviennent encore beaucoup plus frappantes si l'on tient compte des erreurs possibles sur les poids atomiques supposés connus entrant dans les valeurs de A et de B; à propos de nos travaux sur le poids atomique de l'azote, nous avons établi[1]) que même les méthodes du deuxième groupe, appliquées à cet élement, ne permettent pas dans ce cas de garantir une unité de la deuxième décimale de ce poids atomique.

Nous nous proposons de donner de nouveaux développements à cette question dans une étude actuellement en préparation sur le calcul systématique des poids atomiques; c'est pourquoi nous nous bornerons à montrer par un exemple concret qu'il n'est pas indifférent de choisir telle ou telle méthode pour arriver à une valeur exacte d'un poids atomique. Dans ce but, nous considérerons le rapport $NH_3:HCl$, déterminé autrefois par Thomsen, et nous évaluerons l'erreur maximum que l'on peut commettre suivant qu'on l'utilise pour le calcul des poids atomiques de l'hydrogène, de l'azote ou du chlore.

---

[1]) Journ. Chim. phys. **3**, **543** (1905).

Pour simplifier les calculs, nous admettrons que la valeur expérimentale du rapport $NH_3 : HCl$, qui est approximativement égale à $\frac{17}{36{\cdot}5} = 0{\cdot}4657$ a été déterminée avec une précision de $\pm {}^1/_{10\,000}$, et que les poids atomiques supposés connus le sont avec une précision absolue de $\pm {}^1/_{10\,000}$.

Valeur de *H*. Si *Cl* et *N* sont supposés connus, le rapport en question permet de calculer une valeur de *H* par une méthode du troisième groupe; en prenant pour *Cl* et *N* les valeurs arrondies, ce qui suffit pour le but de ce calcul, on a:

$$\frac{14 + 3X}{35{\cdot}5 + X} = r, \qquad \text{d'où } X = \frac{35{\cdot}5 \, . \, r - 14}{3 - r}.$$

Les erreurs possibles sur le numérateur[1]) sont:

${}^1/_{10\,000}$ de 35·5	
${}^1/_{10\,000}$ de *r*	
ce qui peut donner au maximum ${}^2/_{10\,000}$ sur ($35{\cdot}5 \, . \, r = 16{\cdot}53$), soit	0·00331
et ${}^1/_{10\,000}$ de 14, soit	0·00140
soit au total, sur le numérateur de *X*, qui est égal à 2·53 en nombre rond	0·00471
L'erreur sur le dénominateur, qui est égal à 2·53 en nombre rond, est de ${}^1/_{10\,000}$ de *r*, soit	0·00005
Si toutes les erreurs s'ajoutent, l'erreur totale sera de	0·00476

soit une erreur relative de:

$$\frac{0{\cdot}0048}{2{\cdot}53} = \frac{19}{10\,000}.$$

Valeur de *N*. Si *Cl* et *H* sont supposés connus, on calcule *N* par la proportion, caractéristique d'une méthode du 2ème groupe:

$$\frac{X + 3}{35{\cdot}5 + 1} = r \qquad \text{d'où: } X = 36{\cdot}5 \; r - 3.$$

Les erreurs possibles sont:

${}^1/_{10000}$ de 36·5 } soit ensemble:	
${}^1/_{10000}$ de *r* } ${}^2/_{10000}$ de ($36{\cdot}5 \, . \, r = 17$), soit	0·0034
et de ${}^1/_{10000}$ de 3, soit	0·0003
si toutes les erreurs s'ajoutent, l'erreur totale sur $N = 14$ sera de	0·0037

[1]) Ces erreurs sont calculées très facilement par des formules différentielles; si nous les calculons ici numériquement, et aussi simplement que possible, c'est avec l'idée d'attirer l'attention des expérimentateurs sur l'importance de ces considérations, dont on ne tient généralement aucun compte.

soit une erreur relative de $\frac{0{\cdot}0037}{14} = \frac{2{\cdot}6}{10000}$.

La valeur du poids atomique de l'azote sera ainsi déterminée avec une précision 7 fois plus grande que celle de l'hydrogène.

Valeur de *Cl*. En supposant *N* et *H* connus, on calcule la valeur de *Cl* par une méthode du deuxième groupe:

$$\frac{14+3}{X+1} = r \qquad \text{d'où } X = \frac{14+3-r}{r}.$$

Le numérateur, — dont la valeur arrondie est $35{\cdot}5 . 0{\cdot}4657 = 16{\cdot}53$ — comporte les erreurs possibles de:

$^1/_{10000}$ de 14,	soit	0·0014
$^1/_{10000}$ de 3,	soit	0·0003
$^1/_{10000}$ de *r*,	soit	0·00005
soit au total		0·00175,

sur la valeur arrondie 16·53 du numérateur

ce qui représente une erreur relative de

$$\frac{0{\cdot}00175}{16{\cdot}53} = \frac{1{\cdot}06}{10000}.$$

Le dénominateur, *r*, comporte aussi une erreur de $^1/_{10000}$. Si les erreurs s'ajoutent, l'erreur relative possible sur *Cl* sera de $\frac{2{\cdot}06}{10000}$.

La valeur du poids atomique du chlore sera donc déterminée avec un peu plus de précision encore que celle de l'azote à partir du même rapport atomique.

Ce mode de calcul ne tient évidemment pas compte des compensations d'erreurs possibles, question que nous traiterons dans une autre étude; il est cependant suffisant pour montrer qu'il n'est pas indifférent de calculer tel ou tel poids atomique à partir d'un rapport atomique déterminé avec une précision donnée. Il fait aussi ressortir une fois de plus combien sont défectueuses les méthodes du 3ème groupe.

Si, en regard des méthodes qui précèdent, on considère celles qui donnent directement les rapports *H:O*, *N:O* et *Cl:O* d'où l'on déduit les valeurs de *H*, *N* et *Cl* avec une précision de $\pm\, ^1/_{10000}$, dans le système $O = 10$, on peut mesurer la grande supériorité de ces méthodes directes. Les précisions relatives comparées sont en effet les suivantes, en $^1/_{10000}$:

	H	*N*	*Cl*
méthodes indirectes:	19 (3e groupe)	2·6 (2e groupe)	2·1 (2e groupe)
id. directes:	1 (1er groupe)	1 (1er groupe)	1 (1er groupe)

Pour ces trois poids atomiques, la méthode directe est donc toutes choses égales d'ailleurs, dix-neuf fois plus précise pour H, trois fois plus précise pour N et deux fois plus précise pour Cl.

Ces considérations suffiront pour faire comprendre que l'on ne devrait jamais entreprendre une détermination atomique sans avoir discuté la précision relative de la méthode choisie; les expérimentateurs éviteraient ainsi bien souvent de la peine inutile ou des efforts infructueux. De même aussi, un rapport atomique étant déterminé expérimentalement, on ne devrait jamais l'utiliser que pour le calcul du poids atomique qu'il est susceptible de donner avec le maximum de précision. Ce sont là des règles essentielles, trop négligées jusqu'à présent. L'avenir démontrera certainement combien elles sont pourtant utiles.

Conclusion.

Nons sommes loin d'avoir signalé dans cette courte notice toutes les questions relatives à la détermination des poids atomiques que la chimie physique peut contribuer à résoudre.

Ce que nous en avons dit suffira cependant, nous semble-t-il, pour démontrer combien ses méthodes de travail et ses conceptions théoriques sont précieuses pour rajeunir et rénover les anciennes méthodes classiques, et conduire ainsi à des valeurs plus exactes des poids atomiques que celles actuellement utilisées. Ainsi qu'on l'a souvent fait remarquer, les poids atomiques sont peut-être, parmi les constantes naturelles, celles dont il est fait le plus fréquemment usage dans le monde. Il y a donc un intérêt pratique primordial à en fixer des valeurs aussi exactes que possible. Mais l'intérêt scientifique que présente la concordance des valeurs exactes de ces poids atomiques n'est pas moins considérable en raison de l'évolution actuelle des idées sur la constitution de la matière. La vérification des conceptions modernes dans ce domaine ne peut se faire de façon complète qu'à cette condition, ainsi que l'ont montré les études récentes de Bernouilli[1]) et d' Egerton[2]).

Le travail de revision des poids atomiques qui s'impose aujourd'hui est extrêmement vaste. Aussi serait-il désirable que les jeunes physicochimistes — particulièrement bien préparés pour ce genre de recherches — les abordent un peu plus souvent. Il suffirait alors de quelques années de travail pour doter la science de valeurs de poids ato-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 391 (1909).

[2]) Journ. Chem. Soc. **95**, 238 (1909).

miques sûres, constituant une base solide qui fait actuellement défaut. La chimie physique elle-même ne tarderait pas à en tirer profit, car le jour viendra bientôt où ses conceptions théoriques devront s'appuyer sur des valeurs beaucoup plus exactes des poids atomiques que celles dont elle a pu se contenter jusqu'à présent. Si ces valeurs lui font défaut, son développement subira un temps d'arrêt. C'est pourquoi il nous a semblé utile de lancer cet appel à l'occasion des fêtes qui se préparent dans la patrie de Berzélius, en l'honneur de l'homme de science auquel la chimie physique contemporaine est redevable d'un de ses plus beaux fleurons.

Genève, Février 1909.
Laboratorie de Chimie physique de l'Université.

Über die Stickoxydbildung bei der Kohlenoxydverbrennung.

Von

F. Haber und **J. E. Coates.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

§ 1. Einleitung.

Unsre gebräuchlichen Leucht- und Heizstoffe liefern bei der Verbrennung bekanntlich Kohlensäure und Wasserdampf. Soweit sie Schwefel enthalten, lassen sie auch schweflige Säure und Schwefelsäure entstehen. Nitrose Produkte aber werden bei ihrer Verbrennung nur in Spuren erzeugt. Der gebundene Stickstoff, den wir z. B. in der Kohle antreffen, wird ebensowenig wie der freie Stickstoff der atmosphärischen Luft bei dem Verbrennungsprozesse in nennenswertem Umfange mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt, obwohl beide bei der Verbrennung mit hoher Temperatur aufeinander treffen. Auf diesem Ausbleiben der Bildung nitroser Produkte beruht die Möglichkeit, geschlossene Räume mittels Petroleum und Gas zu beleuchten und vielfach auch zu beheizen, ohne die Rauchgase durch besondere Ableitungen aus dem Raum zu entfernen. Auch bringt dieser Sachverhalt mit sich, dass der gebundene Stickstoff bei Verbrennungsvorgängen für den Haushalt der Natur verloren geht.

Die grosse Masse des Stickstoffes, welche den Sauerstoff begleitet, bewirkt, dass wir bei Verbrennung in Luft mit den üblichen technischen Heiz- und Leuchtstoffen, wie Kohle, Erdöl, Leuchtgas, nicht leicht über 2000° hinauskommen. Um heissere Flammen zu erzeugen, können wir uns des Sauerstoffes statt der Luft bedienen. Die Kohlenoxyd-Sauerstoff- und die Wasserstoff-Sauerstoffflamme verraten durch einen gelben Saum und durch einen charakteristischen Geruch eine etwas stärkere Bildung nitroser Produkte[1]). Aber eine ansehnliche Menge der-

[1]) Man vergl. die Demonstrationsversuche von Salvadori (Chem. Zentralblatt 1901, I, 163) über die Wasserstoffflamme.

selben finden wir nur in dem Rauchgas, welches der heissesten, uns zugänglichen Flamme, der Azetylen-Sauerstoffflamme, entsteigt. Einige Bestimmungen von Haber und Hodsman[1]) haben in diesem Rauchgas auf 100 Volumina Kohlensäure ein Quantum nitroser Produkte ergeben, welches, auf Stickoxyd berechnet, 4—5 Volumina ausmacht.

Die Bestimmungen, welche Nernst[2]) über die Lage des Gleichgewichtes

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

mitgeteilt hat, führen zu dem Schlusse, dass eine erhebliche Beimengung nitroser Produkte in dem Rauchgase gewöhnlicher Flammen auftreten würde, wenn die dem Gleichgewicht entsprechende Menge sich bildete und dem Rückzerfall bei der Abkühlung entginge. Der Jellinek'sche Nachweis[3]), dass die Vereinigung des Stickstoffes mit dem Sauerstoff noch weit über 1000° vergleichsweise träge geschieht, legt die Vermutung nahe, dass die Bildung der nitrosen Produkte wegen der Langsamkeit ausbleibt, mit der die Elemente Stickstoff und Sauerstoff zusammentreten. Nach dem Gesetz der Massenwirkung sollte der Zusammentritt durch Konzentrationssteigerung beschleunigt und darum die Reaktion durch Vornahme der Verbrennung unter Druck begünstigt werden. In der Tat haben Liveing und Dewar[4]) gelegentlich bemerkt, dass die Wasserstoffflamme, wenn sie unter Druck brennt, Wasser von bemerkenswertem Salpetersäuregehalt entstehen lässt. Verbrennung mit schwach stickstoffhaltigem Sauerstoff unter 40 Atm. Druck lieferte ihnen nämlich ein Kondensat, welches 3 % Salpetersäure enthielt. Ferner wissen wir durch die Angaben von Bunsen[5]) und von Finckh[6]), welche von Nernst[7]) und von Jellinek theoretisch erörtert worden sind, dass die Explosion des Wasserstoffknallgases in Gegenwart von Luft, bei welcher vorübergehend eine erhebliche Drucksteigerung stattfindet, mit einer nicht unerheblichen Bildung nitroser Produkte verbunden ist.

Untersuchungen über die Vorgänge, welche zur Entstehung nitroser Produkte aus den Elementen führen, sind im gegenwärtigen Augen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67** (1909).

[2]) Göttinger Nachrichten 1904, 261.

[3]) Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 229 (1906).

[4]) Proc. Royal Soc. London **49**, 217 (1890).

[5]) Gasometr. Methoden, 2. Ausgabe, S. 73 (1877). Man vergleiche dazu die Versuche von W. Hempel [Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1455 (1890)], bei welchen Wasserstoff oder Kohle unter sehr hohem Anfangsdruck mit Sauerstoff zur Explosion gebracht und ein sehr kleiner Volumenbruchteil Stickstoff zu einem vollen Drittel in Stickoxyd umgewandelt wurde.

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 116 (1905).

[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 126 (1905).

blicke von besonderem Interesse, weil die chemische Industrie sich anschickt, das Privileg der chilenischen Salpeterlager, die bisher den Weltbedarf gedeckt haben, zu durchbrechen und nitrose Produkte, die mittels elektrischer Entladungen erzeugt sind, in der Umwandlungsform des Kalksalpeters und der Salpetersäure für die Landwirtschaft und für die Technik in grossem Massstabe nutzbar zu machen.

Unsre ganze technische Kultur beruht auf der Kohle. Der gewaltige Unterschied im Reichtum an sichtbaren und greifbaren Lebensgütern, der unsre Zeit von den Tagen Goethes unterscheidet, beruht auf den Leistungen von Industrien, die ihre Entwicklung der Verwendung der Kohle zu Kraft- und Heizzwecken verdanken. Von allen materiellen Gütern tragen diejenigen, welche durch chemische Prozesse erzeugt werden, am deutlichsten den Stempel der Herkunft von der Kohle. In der elektrischen Erzeugung der künstlichen Nitrate tritt ein neuer Zweig der chemischen Industrie von allgemeinster Bedeutung auf, der von der Kohle unabhängig ist und allein die Kraft des fallenden Wassers in seinen Dienst nimmt. Dadurch wird naturgemäss die Frage besonders nahegelegt, in welchem Umfange auf der Ausnutzung der Kohle ruhende Prozesse für die Gewinnung nitroser Produkte in Wettbewerb treten können. Die Kraft des fallenden Wassers ist im Vergleich zur Kohle, deren Vorrat auf der Erde beschränkt ist, eine unerschöpfliche Energiequelle. Darum bedeutet ein Übergang zu technischen Prozessen, welche von der Kohle unabhängig sind, sub specie aeternitatis einen grundsätzlichen Fortschritt. Aber wenn man nicht die Gestaltung der Verhältnisse in künftigen Jahrhunderten, sondern den augenblicklichen Zustand der Technik, welcher auf die Kohle gegründet ist, ins Auge fasst, so versteht man, dass viele Fachgenossen sich für Prozesse interessieren, welche die Erzeugung von Nitraten an die Verwendung der Kohle knüpfen und dass auf die Durchprüfung der einzelnen Möglichkeiten, die hier bestehen, Gewicht gelegt werden muss.

Das Studium der Bildung nitroser Produkte bei der Verbrennung unter Druck, zu welchem diese allgemeinen Gesichtspunkte Anlass geben, beansprucht vom physikalisch-chemischen Standpunkte noch weiterhin darum ein spezielleres Interesse, weil es uns einen nähern Einblick in die Natur der Flammenvorgänge verspricht. Nach der geläufigen Auffassung sind Flammen glühende Gasmassen, welche der Oxydation eines gasförmigen Brennstoffes ihre hohe Temperatur verdanken. Die chemischen Reaktionen, welche in Flammen eintreten, werden nach dieser Auffassung durch Gleichgewichte begrenzt und durch Geschwindigkeitskonstanten regiert, die lediglich von der Tem-

peratur und von den Massenwirkungsverhältnissen elektrisch-neutraler heisser Gasbestandteile abhängen. Dazu treten sekundäre Einflüsse, welche die Strahlung der Flamme photochemisch auf benachbarte Gasmassen übt. Diese Auffassung ist sicherlich einseitig. Wir wissen seit Arrhenius, der die vordem zweifelhafte Natur des Leitvermögens der Flamme aufgeklärt hat, dass die Flamme elektrisch geladene Teilchen enthält. Die Analogie des Zustandes der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur mit in Flammen glühenden Dämpfen, die Arrhenius seinerzeit betont hat, erscheint heute minder vollkommen als damals, weil die dazwischen liegende Entwickelung in den freien negativen Elektronen eine den Gasen eigentümliche und den Lösungen fremde Zustandsform der negativen Elektrizität kennen gelernt hat. Aber der Gedanke bleibt nahe gelegen, dass die elektrischen Teilchen, die für die chemischen Reaktionen in Lösungen seit der Aufstellung der Arrheniusschen Theorie von den freien Ionen so grosse Bedeutung erworben haben, auch für die chemischen Umsetzungen in Flammen wichtig sind. Wenn man sich nun erinnert, dass nach den Untersuchungen von Warburg und Leithäuser[1]) elektrische Entladungen befähigt sind, ohne Zuhilfenahme extremer Temperaturen nitrose Produkte aus Luft hervorzubringen, indem Ionen, die mit dem Glimmstrom in Luft erzeugt sind, zu Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zusammentreten, so wird man nicht verkennen, dass gerade Bildung nitroser Produkte auch in den Flammen durch die Ionisation der Gase beeinflusst sein mag. Es entsteht also die Frage, inwieweit für die Bildung nitroser Produkte die Auffassung der Flammen als heisser Gasmassen genügt und ob wir nicht vielmehr die Entstehung dieser Stoffe auch bei den Verbrennungsprozessen als eine im Grunde elektrische Erscheinung anzusehen haben.

Bei allen Vorgängen in Flammen, die mit ausserordentlicher Geschwindigkeit zu Gleichgewichten ungeladener Stoffe führen, ist die Dazwischenkunft der Ionen schwer beweisbar. Ob der chemische Vorgang unmittelbar zur Erzeugung einer hohen Temperatur führt, unter deren Wirkung die Gasbestandteile sich augenblicklich bis zum Gleichgewicht umsetzen, oder ob zunächst ein Teil der chemischen Energie unter Erzeugung von Elektronen und Ionen in elektrische verwandelt wird und die geladenen Teilchen erst in weiterer Verwandlung die ungeladenen Endprodukte liefern, lässt sich nicht mehr unterscheiden, wenn der Endzustand praktisch augenblicklich erreicht wird. Langsam verlaufende Vorgänge hingegen ermöglichen unter Umständen einen Einblick in den elektrischen Mechanismus chemischer Gasreaktionen.

[1]) Ann. d. Physik (4) **20**, 743 (1906) und (4) **23**, 209 (1906).

Als Beispiel seien die Verhältnisse im Innenkegel einer Bunsenflamme genannt, die mit hohem Primärluftgehalt brennt. Hier finden wir, dass sich in dem stark ionisierten Verbrennungsgebiet das Gleichgewicht der vier Gase Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Wasserdampf augenblicklich herstellt, während es bei der gleichen Temperatur ausserhalb dieses stark ionisierten Raumes wenig beweglich ist[1]). Die Trägheit, mit welcher Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxyd noch bei sehr hoher Temperatur zusammentreten, ermöglicht den Gasionen sehr heisser Flammen einen ähnlichen vermittelnden Einfluss. Ja sie lässt den Gedanken nicht ausgeschlossen erscheinen, dass auf dem Umwege über die Gasionen eine grössere Masse nitroser Produkte entstehen und erhalten bleiben könnte, als dem thermischen Gleichgewichte entspricht. Ein solcher Sachverhalt würde, wenn er sich zeigen sollte, mit den Erscheinungen der Autoxydation in Gegenwart von Wasser, die zur Bildung über das Gleichgewicht hinausgehender Mengen von Wasserstoffsuperoxyd führt, in eine Linie zu stellen sein[2]).

Die Entscheidung dieser Fragen bietet erhebliche Schwierigkeiten. Alle elektrischen und chemischen Zustände in Flammen von hoher Temperatur sind quantitativer Feststellung vergleichsweise schwer zugänglich. Um einen Anfang mit dem Studium zu machen, haben wir die Druckverbrennung des Kohlenoxydes einer Untersuchung unterzogen, welche darauf gerichtet war, die Menge der nitrosen Produkte zu ermitteln, welche unter verschiedenen Bedingungen im Rauchgase auftritt. Die Wahl des Kohlenoxydes als Brennstoff bot einen besonderen Vorteil. Alle andern gasförmigen Brennstoffe enthalten Wasserstoff und liefern darum bei der Verbrennung Wasser, welches mit den nitrosen Produkten Salpetersäure ergibt, damit die quantitativen Bestimmungen komplizierter macht und uns bei der Konstruktion von Druckapparaten Beschränkungen auflegt. Auch ist das Interesse der technischen Chemie an Vorgängen, welche nitrose Produkte neben einer grossen Menge Wasser und mithin stark verdünnte Salpetersäure ergeben, vergleichsweise kleiner. Das Kohlenoxyd ist in der Form des Generatorgases einer der wichtigsten technischen Brennstoffe. Die grosse Masse des Stickstoffes, die dem Kohlenoxyd im Generatorgas beigemengt ist ($^2/_3$ Vol. Stickstoff und $^1/_3$ Vol. Kohlenoxyd), erschwert seine Verwendung für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse. Wir haben vorwiegend mit reinem Kohlenoxyd gearbeitet, welches auch in der Technik überall dort auftritt, wo der gebundene Sauerstoff von

[1]) Vorläufig mitgeteilt in Z. f. Elektroch. **14**, 571 (1908).

[2]) Haber, Z. f. Elektroch. **7**, 441 (1901).

Oxyden mit Kohle bei hoher Temperatur fortgenommen wird oder Kohlensäure bei hoher Temperatur auf Kohle einwirkt.

Man kann die Masse der nitrosen Produkte, welche im Rauchgase im Höchstfalle auftreten können, unter gewissen Voraussetzungen rechnerisch ableiten. Stellt man sich vor, dass ausschliesslich die thermischen Verhältnisse für den Umfang der Bildung nitroser Produkte massgeblich sind und nimmt man ferner an, dass die nitrosen Produkte dadurch entstehen, dass bei der hohen Temperatur Stickoxyd aus Stickstoff und Sauerstoff sich bildet, welches bei der Abkühlung mit weiterem Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd bzw. Stickstofftetroxyd zusammentritt, so erlauben diese Grundannahmen die Berechnung des erreichbaren Maximalgehaltes an nitrosen Stoffen. Die Beobachtung lehrt, dass die Masse der nitrosen Produkte hinter dem berechneten Maximalwerte nicht zurückbleibt, sondern eher darüber hinausgeht. Dieses Resultat ist unerwartet. Freilich erlaubt es uns nicht die Folgerung, dass das thermische Gleichgewicht durch photochemische Einflüsse der Flamme oder auf dem Wege der elektrischen Koppelung, den wir vorher durch Vergleich mit der nassen Autoxydation erläutert haben, überschritten wird. Denn eine Unvollkommenheit der bei der Rechnung benutzten Annahmen kann den Sachverhalt beeinflusst haben. Der Umstand, dass wir nur Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd als Verbrennungsprodukte gewinnen, beweist noch nicht, dass nicht ursprünglich noch andre Stickstoff-Sauerstoffverbindungen bei der Verbrennung aufgetreten sind, wie solche von Warburg und Leithäuser bei andern Verbrennungsarten des Stickstoffes und Sauerstoffes in der Tat nachgewiesen werden konnten. Solche Stoffe könnten auf dem Abkühlungswege in N_2O_4 übergehen. Weiter kann auch an die Möglichkeit gedacht werden, dass bei sehr hoher Temperatur, insbesondere unter Druck, Sauerstoff Ozon bildet, der auf dem Abkühlungswege bei bestimmten Temperaturen mit Stickstoff unter Stickoxydbildung reagieren mag. Auch ist zu beachten, dass die Lage des Stickoxydgleichgewichtes bei den hohen Temperaturen, die für uns in Betracht kommen, nur durch Extrapolation von Nernst ermittelt ist und dass eine Ungenauigkeit der Temperatur und der Konzentration von kleinem Betrage unter den von Nernst experimentell studierten Verhältnissen für die Extrapolation auf die erheblich höhern Temperaturen, die wir benutzen, schon ziemlich viel austrägt.

Die Versuche gewähren weiterhin ein Bild von der vergleichsweisen Wirksamkeit einer Temperatursteigerung und einer Drucksteigerung auf die Geschwindigkeit des Stickoxydbildungsvorganges bei sehr hohen Temperaturen. Sie lehren, dass der Temperaturkoeffizient

der Geschwindigkeit bei der hohen Temperatur gering ist und liefern zugleich Gründe für einen besondern (katalytisch) beschleunigenden Einfluss, welcher in der ionisierten Verbrennungszone im Sinne der voranstehenden Ausführungen tätig ist.

Für die technische Chemie entsteht die Frage, ob es möglich ist, Stickstofftetroxyd mit Nutzen in einer Art Lokomotivkessel zu erzeugen. Man könnte daran denken, Kohlenoxyddruckflammen in den zahlreichen engen Rohren eines solchen Kessels so brennen zu lassen, dass der Kesseldruck und der Druck der Flammengase praktisch übereinstimmen. Man würde dabei die Verbrennungswärme zur Dampfbildung verwenden, während man aus den unter Druck stehenden Rauchgasen vor der Entspannung leicht durch Kühlung erhebliche Mengen von reinem Stickstofftetroxyd auszuscheiden vermöchte. Die im folgenden mitgeteilten Versuche werden dem Sachverständigen erlauben, die wirtschaftliche Durchführbarkeit dieses Gedankens zu prüfen.

§ 2. Der theoretische Grenzwert der Stickoxydbildung in den Rauchgasen.

Wir setzen voraus, dass von nitrosen Produkten bei der Verbrennung lediglich Stickoxyd gebildet wird und nehmen an, dass die Masse des Stickoxydes stets dem Gleichgewichte der Reaktion

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

entspricht. Wir betrachten die Flamme des Kohlenoxydes, welches ohne Zumischung von Sauerstoff oder Luft aus einem runden Brennerloch in einer Atmosphäre brennt, die aus gleichen Raumteilen Stickstoff und Sauerstoff besteht. Die Versuche, welche im Fortgang dieser Arbeit geschildert werden, sind vorzugsweise mit dieser Flamme ausgeführt worden. Wir sehen zunächst von der Dissociation ab, welche die Kohlensäure bei sehr hohen Temperaturen erleidet und welche zur Folge hat, dass Sauerstoff neben Kohlenoxyd in einigem Umfange bei sehr hohen Temperaturen beständig ist. Die Grenze der Flamme hat dann die Eigenschaft, sauerstofffreies Kohlenoxyd von kohlenoxydfreiem und sauerstoffreichem Gas zu trennen und ihre Lage ist durch die Bedingung gegeben, dass die von der einen Seite zutretenden Mengen an Kohlenoxyd mit den von der andern Seite zutretenden Mengen an Sauerstoff im Molekularverhältnis 2 : 1 stehen. In der Flammengrenze wird also die Gaszusammensetzung diejenige des theoretischen Rauchgases sein, wenn man mit dieser Bezeichnung das Gasgemenge trifft, welches aus der Umsetzung von Kohlenoxyd mit der eben zureichenden Menge des benutzten Stickstoff-Sauerstoffgemenges hervorgeht. Die

Temperatur in der Flammengrenze lässt sich dann unter der Annahme berechnen, dass die Verbrennung eines Mols Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen und die Verbrennungswärme jener Menge des theoretischen Rauchgases mitgeteilt wird, welche aus einem Mol Kohlenoxyd hervorgeht[1]). Ein Hinauftreiben dieser Temperatur ist nur möglich, wenn man der Gasmasse vor der Verbrennung Wärme einverleibt, die entweder aus einer fremden Quelle entnommen oder den Rauchgasen entzogen ist, nachdem dieselben bleibend aus der Flamme entwichen sind. Wenn die Frischgase Wärme zur Flamme zurücktransportieren, welche die Flamme während der Verbrennung durch Leitung und Strahlung abgibt, so wird dadurch die Temperatur nicht über die bezeichnete Grenze hinausgebracht werden können. Die berechnete Temperatur kann also unmöglich hinter der tatsächlichen zurückbleiben, sofern bei der numerischen Auswertung sichere Daten benutzt werden. Dagegen lehren verschiedene Umstände, dass der berechnete Wert sicherlich zu hoch sein wird. Einmal ist zu erwägen, dass bei der Berechnung die Dissociation der Kohlensäure vernachlässigt ist, welche den Anstieg der Temperatur auf die berechnete Höhe verhindert. Zweitens ist zu bedenken, dass die Flamme dauernd durch Leitung und Strahlung eine Wärmeentziehung erfährt, welche in unserm Falle nicht wohl zu vernachlässigen ist und bewirkt, dass ein Bruch-

[1]) Es mag zunächst scheinen, als ob die so berechnete Temperatur zu niedrig sein könne. Die Flamme wird nämlich von der Brennmündung aufwärts zunächst dicker, um sich später nach der Spitze zu wieder zu verengen. Die an der Flammengrenze, in der Nähe der Brennermündung entstehenden Rauchgase treten also zum Teil in die nach oben dicker werdende Flamme ein. Dadurch erfährt das Innere der Flamme eine Wärmezufuhr, so dass vorgeheiztes Gas zum obern Teile der Flammengrenze gelangt. Indessen findet gleichzeitig eine Verdünnung des Kohlenoxydes durch das beigemischte theoretische Rauchgas statt, welche den Effekt der Vorheizung vollkommen aufhebt. Man übersieht dies leicht, wenn man sich vorstellt, dass diejenige Menge von Lindeluft, deren Verbrennungsprodukte in das Flammeninnere gelangen, dem Kohlenoxyd vor dem Brenner beigemengt wäre, so dass die Verbrennung sich ebenso wie in der Bunsenflamme vollzöge. Die Verbrennung des Stickstoff—Sauerstoffgemenges im überschüssigen Kohlenoxyd, welche im Innenkegel stattfände, würde dann das aus dem Innenkegel hervorgehende Gas zugleich vorheizen und verdünnen, ohne dass dadurch, wie bekannt (Haber, „Thermodynamik technischer Gasreaktionen", München 1905, S. 282 ff.) die Temperatur im Aussenkegel über den Betrag stiege, den man aus der Zusammensetzung und der spez. Wärme des theoretischen Rauchgases in Verbindung mit der Verbrennungswärme des Kohlenoxydes berechnet. Unter hohem Druck wird die Kohlenoxydflamme, wie vorgreifend bemerkt sei, ein Kegel, dessen Basis nahe an der Brennermündung sitzt, und dessen Mantellinie nach der Spitze hin immer steiler wird. Die vorstehenden Betrachtungen hinsichtlich der Temperatur werden dadurch nicht angefochten.

teil der Verbrennungswärme für die Erhitzung des theoretischen Rauchgases verloren geht.

Das theoretische Rauchgas, dessen Maximaltemperatur wir auf Grund dieser Überlegungen finden können, mischt sich, indem es die Flamme verlässt, mit überschüssiger Stickstoff-Sauerstoffmischung und erniedrigt dabei seine Temperatur. Das theoretische Rauchgas wird frei von Stickoxyd sein, weil es — bei Ausserachtlassung der Kohlensäuredissociation — keinen Sauerstoff enthält, so dass in dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{NO}{N_2^{1/2} \cdot O_2^{1/2}}$$

der Nenner und folglich auch der Zähler $= O$ wird. Bei der Zumischung von Sauerstoff-Stickstoffmischung zu dem theoretischen Rauchgase nimmt der Sauerstoffgehalt und auch der Stickstoffgehalt zu, denn das theoretische Rauchgas setzt sich unter den von uns vorausgesetzten Bedingungen aus 66·7 % Kohlensäure und 33·3 % Stickstoff zusammen, während die Stickstoff-Sauerstoffmischung, mit der wir verbrennen, ein hälftiges Gemisch beider Gase darstellt. Mit wachsender Beimischung wird dann im Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante der Nenner rasch grösser. Durch das gleichzeitige Sinken der Temperatur wird andrerseits die Konstante K kleiner. Ein näheres Studium der Verhältnisse ergibt, dass zunächst das Anwachsen des Nenners und bei weiterer Zumischung das Fallen der Konstante den massgebenden Einfluss ausübt, so dass der Gehalt an Stickoxyd, wenn er dauernd dem Gleichgewichte entspricht, zu einem Maximum steigt und dann wieder fällt. Beim ersten Zusehen mag es scheinen, dass beim Durchschreiten des Maximums die Stickoxydbildung dem Stickoxydzerfall Platz macht. Dies ist indessen nicht zutreffend. Man muss im Auge behalten, dass durch Zumischung von Lindeluft die Masse des stickoxydhaltigen Gases dauernd wächst. Will man also erkennen, wann die Stickoxydbildung dem Stickoxydzerfall Platz macht, so muss man nicht den Stickoxydgehalt in der Volumeneinheit ins Auge fassen, sondern die Mole Stickoxyd, welche auf ein Mol Kohlensäure entfallen. Wenn dieser Wert, den wir mit NO/CO_2 bezeichnen und zur Vermeidung vieler Dezimalstellen späterhin mit 10^2 multipliziert angeben, durch ein Maximum hindurchgeht, so entspricht die Lage des Maximums in der Tat dem Punkte, bei welchem an die Stelle der Stickoxydbildung der Stickoxydzerfall zu treten beginnt. Das Maximum des volumprozentischen Stickoxydgehaltes besagt hingegen nur, dass die fortschreitende Stickoxydbildung hinter der fortschreitenden Volumen-

vermehrung zurückzubleiben beginnt, während sie sie zuvor überholte. Demgemäss finden wir in der später gegebenen Tabelle I, dass mit zunehmender Beimischung an Lindeluft zuerst der volumprozentische Gehalt an Stickoxyd und erst später das Verhältnis NO/CO_2 einen Maximalwert durchschreitet.

Bei diesen Berechnungen ist vorausgesetzt, dass der Fall der Temperatur lediglich unter der Wirkung der Vermischung erfolgt. Jede Wärmeabgabe an die Wand während des Vermischungsvorganges bedingt, dass die wirkliche Temperatur und damit der mögliche Gleichgewichtsgehalt an Stickoxyd zurückgeht. Andrerseits wird durch Wärmeregeneration, d. h. durch Übertragung der Wärme der abziehenden Gase an die Lindeluft, die Temperatur der der Flamme zuströmenden Gase und der mögliche Gleichgewichtsgehalt gesteigert. Unsre Druckanordnung schloss unbeabsichtigte Wärmeregeneration so gut wie ganz aus. Denn wir liessen die Flamme in einem Zylinder brennen, der niemals sehr heiss wurde und sich in einen wassergekühlten Kanal fortsetzte. Bei der Auswertung des Stickoxydgehaltes, welcher bei der fortschreitenden Verdünnung des theoretischen Rauchgases unter den angegebenen Voraussetzungen auftreten würde, wenn das Gleichgewicht in jedem Augenblicke erreicht wäre, ist im folgenden angenommen, dass sowohl das Kohlenoxyd, wie die Lindeluft mit 0^0 zur Verwendung gelangen. Es ist vorausgesetzt, dass die Bildungswärme von einem Mol Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff bei konstantem Druck 68000 g kal. beträgt und es ist als spez. Wärme der permanenten Gase zwischen 0^0 und t^0 bei konstantem Druck der Wert von $6.8 + 0.0006\ t$ gesetzt, der von Mallard und Le Chatelier und von Langen übereinstimmend vorgeschlagen und von Holborn und Henning[1]) angenommen ist. Für die mittlere spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Druck zwischen 0^0 und t^0 ist der Langensche Wert $8.7 + 0.0026\ t$ pro Mol gewählt. Die Sicherheit dieses Wertes für Temperaturen von mehr als 2000^0 lässt zu wünschen übrig.

[1]) Wissenschaftl. Abhandl. der Reichsanstalt **4**, 87 (1907). Es ist wohl möglich, dass das Zusatzglied $0.0006\ t$ für niedrige und mittlere Temperaturen etwas zu gross ist. Wenn dies auch bei den sehr hohen Temperaturen der Flammen, die uns beschäftigen, der Fall sein sollte, so würde dennoch bei Benutzung des Zuwachsgliedes $0.0006\ t$ schwerlich eine zu niedrige Temperatur herauskommen, weil unsre Rechnung den Strahlungsverlust der sehr heissen Flammen vernachlässigt, der nach den Resultaten von R. v. Helmholtz (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1889) und von W. H. Julius (ebenda 1900) sicherlich nicht unbedeutend ist. Dieselbe Überlegung gilt für die Kohlensäure, bzw. für das Rauchgas als Ganzes genommen.

Aber nach den Versuchen und Überlegungen von Haber und Le Rossignol[1]) und Haber (loc. cit.) und Hodsman wird man annehmen dürfen, dass man bei Benutzung dieses Wertes keinen für die Sache erheblichen Fehler begeht. Auch wird man zugeben, dass der Ausdruck der vergleichsweise sicherste für die Temperaturen über 2000° ist.

Aus der angeführten Verbrennungswärme des Kohlenoxydes folgt zunächst, dass die Entstehung von einem Mol des theoretischen Rauchgases aus Kohlenoxyd und Lindeluft, wenn sie bei 0° erfolgt, mit dem Freiwerden der Wärmemenge von

$$Q = {}^2/_3 \cdot 68000 = 45334 \text{ g kal.}$$

verknüpft ist, denn das theoretische Rauchgas setzt sich aus $^2/_3$ Kohlensäure und $^1/_3$ Stickstoff dem Volumen nach zusammen. Die spez. Wärme des theoretischen Rauchgases beträgt nach den mitgeteilten Grundlagen $8{\cdot}07 + 0{\cdot}00193\ t$. Indem wir nun einem Mol des theoretischen Rauchgases x Mole Linde-Luft beigemengt und dieser Mischung die Wärmemenge Q mitgeteilt denken, erhalten wir die in der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen. Diese Tabelle weist daneben die Angabe der prozentischen Zusammensetzung auf, welche die Gasmasse als Mischung von 1 Teil des theoretischen Rauchgases mit x Teilen Lindeluft besitzt. Bei dieser Berechnung ist der Stickoxydgehalt gleich Null gesetzt. Wird nun die so berechnete Temperatur als gegeben angenommen, so erhalten wir die Konstante

$$K = \frac{NO}{O_2^{1/2} \cdot N_2^{1/2}}$$

mittels der Nernstschen Bestimmungen[2]) durch die Beziehung

$$K = 10^{0{\cdot}537 - \frac{4730}{273+t}}.$$

Wir setzen für den in einem Molekularvolumen enthaltenen Molbruchteil von NO das Zeichen y, für den Sauerstoff, der ganz aus den x Molen Lindeluft stammt, $\frac{0{\cdot}5\ x}{1+x}$ und für den Stickstoff, von dem

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 181 (1909).

[2]) Nernst, Z. f. Elektroch. **12**, 528 (1906) rechnet mit:

$$K = 10^{0.5442 - \frac{4726}{t+273}}.$$

Wir benutzten den sehr wenig verschiedenen Ausdruck im Text, weil eine danach berechnete Tabelle in unserm Besitz war. Die Abweichung erreicht 2% des Eigenwertes von K und wird durch eine später erläuterte Vernachlässigung gerade kompensiert.

0·33 Mole aus dem theoretischen Rauchgase und 0·5 x aus der Linde-luft sich herleiten

$$\frac{0{\cdot}33 + 0{\cdot}5\,x}{1 + x}.$$

So folgt

$$K = \frac{y\,(1 + x)}{\sqrt{0{\cdot}5\,x \cdot (0{\cdot}33 + 0{\cdot}5\,x)}}$$

und

$$y = \frac{\sqrt{0{\cdot}5\,x \cdot (0{\cdot}33 + 0{\cdot}5\,x)}}{1 + x}\,10^{0{\cdot}537 - \frac{4730}{273 + t}}.$$

Schliesslich bezeichnen wir mit 100 y den Prozentgehalt an Stickoxyd. Bei dieser Art der Rechnung ist eine doppelte Vernachlässigung gemacht. Es ist einmal ausser acht gelassen, dass der Stickstoff und der Sauerstoff durch den Zusammentritt zu NO eine Verminderung erfahren. Der Sauerstoff ist darum nicht genau $\frac{0{\cdot}5\,x}{1 + x}$, sondern $\frac{0{\cdot}5\,x}{1 + x} - 0{\cdot}5\,y$. Ebenso ist der Stickstoff genauer $\frac{0{\cdot}33 + 0{\cdot}5\,x}{1 + x} - 0{\cdot}5\,y$. Die Vernachlässigung des Wertes 0·5 y macht die berechneten NO Gehalte zu hoch, aber der Unterschied wird für Werte von x, die grösser als 0·15 sind, so klein, dass wir ihn durchaus ausser acht lassen können. Da es nun später lediglich auf grössere Werte von x ankommt, so ist die Vereinfachung gerechtfertigt. Indessen hat diese Vernachlässigung eine auffallende Folge, auf die hingewiesen sei. Bilden wir nämlich die Summe der Molbruchteile gemäss den Definitionen

$$O_2 = \frac{0{\cdot}5\,x}{1 + x} \qquad N_2 = \frac{0{\cdot}33 + 0{\cdot}5\,x}{1 + x}$$

$$CO_2 = \frac{0{\cdot}67}{1 + x} \qquad NO = y,$$

so sehen wir, dass dieselbe nicht eins, sondern $1 + y$ beträgt. Mithin ist 100 y nicht genau der Prozentgehalt von NO, obwohl die Werte unter dieser Bezeichnung in die Tabelle aufgenommen sind, sondern das $(1 + y)$fache desselben und die Prozentsumme von $N_2 + O_2 + CO_2 + NO$ gibt nicht 100, sondern $100(1 + y)$. Da aber $100\,y$ nur 2·1% im Maximum ausmacht, so erscheint das Stickoxyd dadurch äussersten Falles um zwei Einheiten der zweiten Dezimale zu hoch[1]). Eine andere Ver-

[1]) Indem wir auf die frühere Anmerkung zu Seite 347 verweisen, bemerken wir, dass diese Abweichung gerade den Unterschied unsrer Funktion:

$$K = 10^{0{\cdot}537 - \frac{4730}{273 + t}}$$

gegen den Nernstschen Originalausdruck kompensiert.

nachlässigung besteht darin, dass der mit der Stickoxydbildung verknüpfte Wärmeverbrauch gleich Null gesetzt ist. Diese Vernachlässigung macht die Temperatur, mit ihr die Gleichgewichtskonstante und damit wieder den Stickoxydgehalt, zu hoch. Aber auch dieser Fehler kann vernachlässigt werden, weil er den prozentischen Wert von NO nur in der zweiten Dezimale ändert. Wie man sieht, sind die aus den zuvor berechneten Temperaturen abgeleiteten und in der Tabelle angegebenen Stickoxydgehalte mit Hilfe einer Anzahl kleiner Vernachlässigungen gewonnen, deren übereinstimmende Wirkung darin besteht, dass sie die Gehaltsangaben um ein Geringes zu hoch ausfallen lassen. In erheblich stärkerem Masse wird ihnen der Charakter von Maximalwerten durch die Vernachlässigung der Dissociation der Kohlensäure und des Wärmeverlustes der Flamme an die Umgebung aufgeprägt. Der in der Gegenrichtung wirkende Umstand, dass die Ausgangstemperatur zu 0^0 statt zu rund 20^0 angenommen ist, vermag diese Vernachlässigung für die Temperaturen oberhalb 2000^0, auf die es vornehmlich ankommt, keineswegs auszugleichen.

Um den Einfluss der Dissociation einigermassen zu übersehen, haben wir die Berechnung noch in andrer Weise ausgeführt. Ist der Druck der Gasmasse, die Zusammensetzung des theoretischen Rauchgases und die Beimengung x von Lindeluft gegeben, so lässt sich ohne besondere Mühe für jeden Wert von x eine bestimmte Zusammensetzung der Gasmasse aus Kohlenoxyd, Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff und eine zugehörige Temperatur finden. Sind die Gehalte an Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff (CO_2), (CO), (O_2), (N_2), so muss die zugehörige Temperatur einerseits herauskommen — kalorimetrische Rechnung —, wenn wir die bei der Bildung von (CO_2) aus Kohlenoxyd freiwerdende Wärme dem Gemenge der vier Gase mitgeteilt und dasselbe dadurch erhitzt denken, andrerseits wenn wir die Konstante

$$K_p = \frac{(CO_2)}{(CO)} p_{O_2}^{-1/2}$$

(p_{O_2} = Partialdruck des Sauerstoffes) bilden und die zu diesem Wert gehörige Temperatur ermitteln — thermodynamische Rechnung. Letzteres geschieht am bequemsten so, dass wir K_p als Funktion der Temperatur graphisch darstellen. Wir unterlassen die Wiedergabe dieser Darstellung, da sie in der Abhandlung von Haber und Hodsman (loc. cit.) in der Zeitschrift für physikalische Chemie, berechnet mit denselben spez. Wärmen, welche wir durchweg in dieser Arbeit anwenden und ausgehend von den experimentellen Angaben der Herren Nernst und v. Wartenberg zu finden ist. Um dem Umstande Rechnung zu tragen,

dass die thermodynamische und die kalorimetrische Rechnung nach den Ergebnissen von Haber und Hodsman nicht unter allen Bedingungen bei der Kohlenoxydflamme übereinstimmen, sondern dass die erstere eventuell niedrigere Werte liefert, haben wir einen solchen Unterschied absichtlich in die numerische Auswertung eingeführt. Die aus der kalorimetrischen Rechnung erfliessenden Werte sind also mit Sicherheit als obere Grenzwerte anzusprechen. Die in der Tabelle 1a angegebenen Gaszusammensetzungen sind so ermittelt, dass die thermodynamisch berechnete Temperatur hinter der kalorimetrisch berechneten um einen mit steigender Temperatur zunehmenden Abstand zurückbleibt. Der thermodynamisch berechneten Temperatur ist in Klammern die höhere kalorimetrisch berechnete Temperatur beigefügt. Ebenso sind in den letzten Spalten die höheren Werte, die aus der kalorimetrisch berechneten Temperatur erfliessen, in Klammern beigesetzt. Würden wir die Berechnung so geführt haben, dass die thermodynamische Temperatur und die kalorimetrische Temperatur übereinstimmen, so würde für jede dieser Zahlen ein mittlerer Wert zwischen den angegebenen Grenzen herauskommen.

Thermische Berechnung der Stickoxydbildung bei Verbrennung von Kohlenoxyd in Lindeluft.

Theoretisches Rauchgas:
- Zusammensetzung: 66·7 % CO_2, 33·3 % N_2
- Mittl. spez. Wärme bei konst. Druck pro Mol: $8{\cdot}07 + 0{\cdot}00193\,t$
- Entstehungswärme aus CO pro Mol: 45334 g kal.

Lindeluft:
- Zusammensetzung: 50 % O_2, 50 % N_2
- Mittl. spez. Wärme bei konst. Druck pro Mol: $6{\cdot}8 + 0{\cdot}0006\,t$

1 Mol theoretisches Rauchgas + x Mole Lindeluft.

Tabelle 1.

x	t°	% O_2	% N_2	% CO_2	% NO (maximal)	$\frac{NO}{CO_2}\,10^2$ (maximal)
0	3195	0	33·3	66·7	0	0
0·05	3115	2·38	34·08	63·55	(1·24)	(1·95)
0·1	3050	4·55	34·85	60·65	(1·63)	(2·68)
0·15	3000	6·52	35·47	58·05	1·85	3·18
0·2	2940	8·33	36·03	55·60	2·00	3·59
0·25	2885	10·00	36·60	53·40	2·07	3·87
0·3	2820	11·55	37·15	51·35	2·10	4·07
0·35	2770	12·98	37·63	49·45	2·11	4·25
0·4	2714	14·27	38·02	47·65	2·10	4·38
0·45	2670	15·52	38·47	46·00	2·06	4·46

x	t^0	$\%\,O_2$	$\%\,N_2$	$\%\,CO_2$	$\%\,NO$ (maximal)	$\frac{NO}{CO_2}10^2$ (maximal)
0·5	2620	16·65	38·80	44·50	2·02	4·51
0·6	2530	18·75	39·55	41·70	1·91	4·56
0·7	2442	20·57	40·12	39·30	1·78	4·52
0·8	2361	22·21	40·71	37·10	1·65	4·43
0·9	2285	23·68	41·18	35·15	1·51	4·29
1·0	2214	25·00	41·65	33·40	1·38	4·13
1·2	2084	27·26	42·39	30·35	1·14	3·75
1·5	1914	30·00	43·31	26·70	0·82	3·06
2·0	1682	33·33	44·43	23·25	0·50	2·24
2·5	1502	35·73	45·25	19·15	0·30	1·56
3·0	1352	37·50	45·83	16·70	0·17	1·03
4·0	1125	40·00	46·67	13·35	0·061	0·46
5·0	960	41·7	47·25	11·12	0·022	0·20
10·0	560	45·5	48·53	6·07	$3{\cdot}3.10^{-5}$	$5{\cdot}5.10^{-3}$
20·0	306	47·6	49·19	3·18	$1\ .10^{-6}$	$3\ .10^{-5}$

Tabelle 1a.

x	t^0	$\%\,O_2$	$\%\,N_2$	$\%\,CO_2$	$\%\,CO$	$\%\,NO$ (maximal)	$\frac{NO}{CO_2}$[1] 10^2 (maximal)
0	2760 (2820)	5·76	31·7	52·0	11·5	1·28 (1·42)	2·02 (2·23)
0·24	2620 (2720)	12·0	35·6	47·9	4·5	1·66 (1·86)	3·17 (3·55)
0·5	2480 (2550)	17·3	38·4	42·4	1·9	1·68 (1·85)	3·77 (4·18)
0·7	2385 (2430)	21·1	39·9	37·7	1·3	1·65 (1·77)	4·23 (4·54)
0·76	2327 (2350)	21·9	40·5	36·9	0·8	1·55 (1·61)	4·11 (4·27)

Die Daten der Tabelle 1a machen augenscheinlich, dass durch die Dissociation die Verbrennungszone der Flamme erheblich verbreitert ist. Die Verbrennung erfolgt nicht, wie wir ursprünglich annahmen, in einer Fläche, sondern in einer Zone von einiger Dicke, an deren einer Grenzfläche der Sauerstoffgehalt und an deren andrer der Kohlenoxydgehalt verschwindet, während zwischen diesen Grenzen beide Gase neben Kohlensäure bestehen.

Ein Vergleich der Daten der Tabelle 1 und 1a belehrt uns, dass die erreichbaren Stickoxydgehalte bei Berücksichtigung der Dissociation kleiner werden. Die in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführten Werte für das Volumenverhältnis von Stickoxyd zu Kohlensäure ändern sich ebenfalls. Während sie in der Tabelle 1, die ohne Beachtung der Dissociation berechnet ist, ein schwaches Maximum bei 2530° auf-

[1] Sinngemäss ist bei der Bildung des Quotienten in diesem Falle die Summe von $CO_2 + CO$ als Nenner genommen, denn die Masse des Stickoxydes soll auf jene Masse der Kohlensäure bezogen werden, die bei vollständiger Verbrennung entsteht.

weisen, zeigen sie in der Tabelle 1a ein stärker ausgeprägtes Maximum bei einer rund 150° tieferen Temperatur. Der numerische Maximalwert des Verhältnisses NO/CO_2 ist aber bei beiden Rechnungen wenig verschieden.

Denken wir uns, dass es gelingt, eine Flamme so zu brennen, wie es bei der Berechnung angenommen worden ist, so werden wir doch nicht erwarten können, dass bei der Zumischung immer grösserer Mengen von Lindeluft zum theoretischen Rauchgas die den wachsenden x Werten entsprechende Folge der Stickoxydgehalte vollständig durchlaufen wird, sondern bei irgendeinem Werte von x wird die Einstellung des Stickoxydgleichgewichtes langsam werden, weil die Temperatur und mit ihr die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxydes gesunken ist. Mischt sich dann noch ein wenig mehr Lindeluft bei, so friert das Stickoxydgleichgewicht fest. Zu demselben Schlusse gelangt man, wenn man im Verbrennungsgebiet einen katalytischen Einfluss annimmt, der ausserhalb desselben fehlt. Auch in diesem Fall muss bei einem gewissen Werte von x das Gleichgewicht festfrieren. Von dem Augenblicke ab, in welchem dies erfolgt ist, bewahrt das Verhältnis von Stickoxyd zu Kohlensäure bei weiterer Abkühlung einen unveränderlichen Wert, obwohl die beiden Einzelgehalte durch die fortschreitende Beimengung von Lindeluft weiter verkleinert werden. Wir haben nun, indem wir die Kohlenoxydflamme unter Druck brannten, Versuchsbedingungen gefunden, unter welchen im abziehenden Gase ein Wert des Verhältnisses tatsächlich bei der Analyse ermittelt wird, der eher grösser denn kleiner als der berechnete Maximalwert ist.

§ 3. Über die Reaktionsbedingungen bei den Verbrennungsversuchen.

Wir haben Versuche bei gewöhnlichem Drucke und bei stark erhöhtem Drucke ausgeführt; in beiden Fällen ist ein Teil der Versuche mit Vorheizung der Gase ausgeführt worden. Bei den Druckversuchen nahm ein wassergekühlter Kanal, bis zu dessen Mündung die Flammenspitze reichte, die Rauchgase auf. War die Flamme zu gross, so dass sie in den engen Kühlkanal hineinschlug, so trat Kohlenoxyd im Rauchgase auf. Der normale Verlauf der Versuche war stets der, dass die abgekühlten Gase, die in allen Fällen Sauerstoffüberschuss aufwiesen, von Kohlenoxyd frei waren. Von beiläufigen Versuchen abgesehen, wurden die Verbrennungen stets mit Kohlenoxyd ausgeführt, welches keinen Zusatz von Sauerstoff oder Luft vor der Brennermündung erhielt. Die Reaktion vollzog sich also im Flammensaum, und ein Innenkegel, wie ihn die entleuchtete Bunsenflamme besitzt, war nicht vor-

handen. Das Aussehen der Flamme ist bei den wechselnden Versuchsbedingungen ein sehr ungleiches. Die Kohlenoxydflamme mit Luft und Sauerstoff von gewöhnlichem Druck darf als allgemein bekannt gelten. Sie besitzt, wie man weiss, ein kontinuierliches Spektrum, dessen Intensität nach dem blauen Ende des sichtbaren Bereiches hin ausserordentlich zunimmt. Vorheizung der Gase ruft keine auffallende Veränderung hervor. Nur wird die vorgeheizte Flamme schwerer von der Brennermündung abgerissen, wenn wir die Luftgeschwindigkeit steigern. Druckvermehrung ohne Vorheizung ist von viel grösserem Einfluss. Es ist durch lange zurückliegende Beobachtungen von Frankland[1]) qualitativ bekannt, dass die Lichtstrahlung sogenannter nichtleuchtender Flammen durch die Verbrennung unter Druck bedeutend gesteigert wird. Dieser Effekt ist in der Tat leicht zu konstatieren, wenn man mit dem Druck über 5 Atm. hinaufgeht. Freilich bleibt die Flamme des Kohlenoxydes, die man bei diesen Versuchen, um Störungen durch NO-Bildung zu vermeiden, zweckmässig in reinem Sauerstoff brennt, auch noch bei 50 Atm. und darüber in ihrer Strahlung überaus weit hinter der eines festen Körpers von gleicher Temperatur zurück. Wir haben einige Vorversuche mit einem Spektrophotometer gemacht, indem wir die Helligkeit in dem Wellenbezirke von 455 $\mu\mu$ bis 630 $\mu\mu$ zwischen 1 Atm. und 7 Atm. Druck beobachteten. Das Spektrum zeigt bei steigendem Druck hinsichtlich der Intensitätsverteilung keine grobe Änderung. Aber das blosse Auge bemerkt, dass die Flamme in der Nähe von 5 Atm. Druck einen weisseren Schein annimmt, und das Spektrophotometer lässt ein erhebliches Helligkeitswachstum in dem ganzen Spektralbezirke erkennen. Diese Beobachtungen beziehen sich auf Flammen von nahezu gleicher Grösse. Die stärkere Strahlung kommt also von annähernd derselben Verbrennungsfläche. Dabei ist aber naturgemäss die in der Verbrennungszone pro Zeiteinheit verbrennende Masse des Kohlenoxydes ungleich, denn diese Masse steigt bei zunehmendem Druck erheblich, wenn auch langsamer als der Druck selbst. Die erwähnte Helligkeitssteigerung der Kohlenoxyflamme bei etwa 5 Atm. ist bei Verwendung von Lindeluft, ebenso wie bei Sauerstoff recht deutlich. Bei Verwendung gewöhnlicher Luft ist sie auch bei viel weitergehender Drucksteigerung so schwach, dass das Auge über ihren Eintritt zweifelhaft bleibt. Bei der Benutzung von Stickstoff—Sauerstoffmischungen statt Sauerstoff muss man den untern Flammenteil allein beobachten, da der obere in eine gelbrote Fackel übergeht, welche der Aussenzone der elektrischen Hochspannungsflamme in Luft von gewöhnlichem Druck gleicht.

[1]) Phil. Trans. **151**, 62 (1861). — Proc. Royal Soc. London **16** (1868).

Wenn man die Vorgänge in der Flamme lediglich vom thermischen Standpunkte aus betrachtet, so sollte die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes aus den Elementen, welche durch die Flamme bewirkt wird, bei bimolekularem und isothermem und irreversiblem Verlauf proportional dem Quadrate des Druckes sich beschleunigen. Wenn die Reaktion in die Nähe des Gleichgewichtes führt oder wenn sie monomolekular verläuft, so sollte der Druckeinfluss kleiner sein. Hinsichtlich des Temperatureinflusses auf die Stickoxydbildung stehen uns für höhere Temperaturen nur die von Jellinek auf seine Versuche gegründeten Rechnungen zur Verfügung. Jellinek gibt, übrigens mit allem Vorbehalt, für die Geschwindigkeitskonstante des als irreversibel betrachteten Stickoxydzerfalles den Ausdruck:

$$\log \frac{Z_1}{Z_2} = + 0.00595\,(T_1 - T_2).$$

Hier bedeuten Z_1, bzw. Z_2 die Geschwindigkeitskonstanten des bimolekularen Zerfalles bei den Temperaturen T_1 und T_2. Aus den Gleichgewichtsmessungen folgt ferner:

$$\log \frac{B_1}{Z_1} - \log \frac{B_2}{Z_2} = -9452\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Daraus erhalten wir für die Geschwindigkeitskonstante der Bildung:

$$\log \frac{B_1}{B_2} = 9452\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + 0.00595\,(T_1 - T_2),$$

oder umgeformt:

$$T_2^2 + T_2\,\frac{\log B_1/B_2 + 9452/T_1 - 0.00595\,T_1}{0.00595} - 1.5886 \,.\, 10^6 = 0.$$

Hier bedeuten B_1 und B_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Stickoxydbildung bei den absoluten Temperaturen T_1, bzw. T_2 für irreversible bimolekulare Bildung aus den Elementen.

Wir könnten versuchsweise mit Hilfe dieses Ausdruckes die Temperatursteigerung ableiten, welche die gleiche Wirkung zu üben vermag wie eine isotherme Drucksteigerung. Wir erhalten beispielsweise bei willkürlicher Wahl des Temperaturgebietes für die von uns vielfach benutzten Drucke von 1, 5, 9 und 45 Atm. die folgende Zahlenreihe:

Atm. Druck	45	9	5	1
Grad abs.	2700	2505	2437	2238.

Diese Zahlen besagen, dass bei bimolekularem, irreversiblem und isothermem Verlauf die Stickoxydbildung bei 2238° abs. unter 5, 9 und 45 Atm. Druck ebenso schnell erfolgen sollte, als wenn wir bei 1 Atm.

Druck die isotherme Reaktionstemperatur auf 2437, bzw. 2505, bzw. 2700° abs. hinauftrieben. 500° Vorheizung sollten mithin dieselbe Wirkung geben wie Drucksteigerung auf 45 Atm. Dies entspricht nicht den Tatsachen; der Druckeinfluss ist ausserordentlich viel grösser. Würde die Reaktion nicht bimolekular, sondern monomolekular verlaufen, so würde nach der mitgeteilten Rechnung ein noch geringerer Druckeinfluss erwartet werden. Zu demselben Schlusse führt die Betrachtung reversiblen Verlaufes anstatt des irreversiblen. Der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeit der Stickoxydbildung ist also viel kleiner, als es nach der von Jellinek selbst als unsicher bezeichneten Funktion im Gebiete sehr hoher Temperaturen zu erwarten ist.

Die übliche Auffassung, welche auf die Gasionen nicht Rücksicht nimmt, genügt, um zu verstehen, dass wir in den Rauchgasen der Druckflamme Massen von nitrosen Produkten finden, die auf Fixierung des Gleichgewichtes bei 2400° nach Tabelle 1a schliessen lassen. Haber und Koenig[1]) haben Tatsachen berichtet, welche lehren, dass sich das Stickoxydgleichgewicht noch einige 100° höher nicht momentan herstellt, die Versuche von Haber und Le Rossignol und Haber und Hodsman haben dasselbe dargetan. Wenn wir hier eine tiefere Temperatur für das Festfrieren des Gleichgewichtes finden, so könnte man auf die Reaktionsbeschleunigung durch den hohen Druck und auf den Umstand hinweisen, dass eine sehr rasche Kühlung nicht angewandt wurde. Aber wir erkennen nicht, wie man auf dem Boden der gekennzeichneten Vorstellung zu einem Verständnis dafür gelangt, dass sich das Gleichgewicht von 2400° dann überhaupt bei unsern Versuchen eingestellt hat. Der Betrag, um welchen die Temperatur von 2400° überhaupt überschritten ist, beträgt nur wenige hundert Grad und der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit ist in unserm Gebiet nach den Beobachtungen klein.

Die Sachlage drängt zu der Vorstellung, dass Stickoxydbildung und Zerfall im Gebiete des Flammensaumes, welcher sicherlich wegen des dort bei hoher Temperatur ablaufenden chemischen Vorganges ein Gebiet starker Ionisation ist, vergleichsweise rascher erfolgen, während sie in den Gasschichten, die danach folgen, und in denen die Ionisation zum grössten Teile verschwunden ist, langsamer geschehen[2]). Wenn also

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 725 (1907) und **14**, 689 (1908).

[2]) Momentanen Reaktionsablauf bis zum Stickoxydgleichgewichte nehmen wir auch im ionisierten Gebiet nach den Erfahrungen von Haber, Koenig, le Rossignol und Hodsman nicht an. Nernst (Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 126 (1905) hat dieselbe Anschauung für Explosionen schon früher ausgesprochen. Unsre Vor-

die Ionen der Flamme keine deutliche Abweichung vom thermischen Gleichgewichte bedingen, so beeinflussen sie doch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Dies ist den Erscheinungen im Innenkegel der gespaltenen Bunsenflamme völlig analog. Der begünstigende Einfluss des Druckes, der durch Verbindung mit Vorheizung noch gesteigert wird, erscheint im Rahmen dieser Vorstellung natürlich, sobald man die Analogie von Leiten und Leuchten, die vielfach bei heissen Flammen bestätigt ist, gelten lässt und dem Flammensaum der stärker strahlenden Kohlenoxydflamme die höhere Ionisation zuschreibt.

Es gibt Oxydationsprozesse mit Luft, bzw. Sauerstoff, bei welchen eine Lichterscheinung beobachtet wird, ohne dass die Gase genug Leitvermögen besässen, um ein Elektroskop zu entladen. Hierher zählt nach unsrer eignen Erfahrung die Einwirkung von Luft auf vorsichtig erwärmten Schwefel, bei welcher der Bildung der bekannten blauen Flamme ein im Dunkeln sichtbares weisses Leuchten vorangeht, das von dem Auftreten von Oxydationsprodukten, aber nicht von einer Leitfähigkeit des Gases begleitet ist. Andre solche Fälle führt J. J. Thomson[1]) an. Ferner hat Stark[2]) leuchtende Quecksilberdampfstrahlen beschrieben, bei denen keine Ionisation nachgewiesen werden konnte. Diese Umstände erwecken den Zweifel, ob eine Vorstellung nicht zu eng gefasst ist, welche den Zusammenhang der optischen und der chemischen Besonderheiten heisser Flammen durch die freien Ionen vermittelt denkt. Strahlung vermag nach der Theorie wie nach der Erfahrung auch von neutralen Gasteilchen auszugehen, in deren Molekularverbande Elektronen um Gleichgewichtslagen schwingen. Indessen ist hier zweierlei zu beachten. Einerseits ist bei heissen Flammen, um die es sich hier allein handelt, stets Ionisation vorhanden, anderseits ist Stickoxydbildung durch Strahlung bisher nicht bekannt, und wenn sie sich unter Einwirkung sehr kurzwelliger Strahlung finden sollte, so wird man nach der bisherigen Erfahrung erwarten dürfen, dabei gleichzeitig Ionisation zu finden, da die ionisierende Wirkung sehr kurzwelliger Strahlen allgemein bekannt ist[3]).

Wir haben bei den Betrachtungen des vorangehenden Paragraphen

---

stellung von dem beschleunigenden Einfluss der Ionen im Reaktionsgebiet ist mit seinen Rechnungsannahmen, die schnellen Verlauf der Stickoxydbildung in der explodierenden Schicht und langsamen nach beendeter Explosion fordern, im Einklang.

[1]) Conduction of Electricity through Gases. Cambridge 1906. 2. Auflage.

[2]) Drud. Ann. **14**, 506 (1904).

[3]) Man vgl. auch die zuvor angezogene Starksche Abhandlung wegen des Gesichtspunktes, dass steigende Temperatur die Bildung der freien Ionen begünstigt.

auf die Erleichterung hingewiesen, die das Fehlen der Wasserbildung bei der Kohlenoxydverbrennung mit sich bringt. Ohne jede Spur von Wasser kommt man freilich nicht aus, weil die Flamme, wie bekannt, bei absoluter Trockenheit der Gase nicht brennt. Aber man kann die Gase unter Druck über Chlorcalcium leiten, ohne ihnen die Fähigkeit zu nehmen, eine Flamme zu bilden. Von dieser Trocknung ist bei einem Teil der Versuche Gebrauch gemacht worden, während bei andern die Gase aus Bomben entnommen wurden, in welchen sie sich in wasserdampfgesättigtem Zustande befanden, ohne dass sie auf dem Wege von der Bombe zur Flamme einen Trockenapparat passierten. Da der Druck in den Bomben mindestens das Doppelte und oft ein viel höheres Vielfaches des Druckes im Verbrennungsapparat betrug, so gelangten die Gase auch ohne die Verwendung eines Trockenapparates nur mit einem Wasserdampfgehalte zum Verbrennungsgefäss, welcher einem bescheidenen Bruchteil der Sättigung entsprach. Ein Unterschied in den Ergebnissen bei getrocknetem und nichtgetrocknetem Gase wurde nicht konstatiert.

Die Berücksichtigung der Wasserdampfbeimengung ist bei den Berechnungen des ersten Paragraphen unterblieben. Man erkennt ohne weiteres, dass, wenn man sie in Rechnung gezogen hätte, die bei der Verbrennung erreichte Temperatur und der ihr entsprechende Stickoxydgehalt etwas kleiner herausgekommen wäre. Auch diese Vernachlässigung prägt also den Stickoxydgehalten der früher mitgeteilten Tabellen den Charakter von Maximalwerten auf, der sich dem Verhältnis NO/CO_2 naturgemäss mitteilt.

Die Feuchtigkeit, welche unsre Gase in die Verbrennungsbombe mitbrachten, erreichte niemals einen Betrag, der zur Bildung sichtbarer Salpetersäurekondensate geführt hätte. Bei einer ersten Konstruktion der Verbrennungsbombe, bei welcher der Rauchgaskanal ein Kupferrohr von etwa 1 cm lichter Weite war, zeigte sich bei längerer Benutzung ein grüner Beschlag, bei einer späteren Konstruktion, bei der ein enges Eisenrohr die Stelle des weiteren Kupferrohres vertrat, wurde kein Anzeichen einer Anfressung beobachtet. Das Ventil, durch welches sich die Druckentlastung der Rauchgase vollzog, litt niemals. Der stählerne Ventilkegel und der vernickelte Ventilsitz blieben völlig unangegriffen.

Einige Unbequemlichkeit erwuchs im Fortgange der Versuche aus dem Umstande, dass Stahlflaschen, in denen man Kohlenoxyd unter hohem Drucke monatelang aufgespeichert, allmählich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Kohlenoxyd Eisencarbonyl bilden. Wenn Kohlenoxyd unter 100 oder mehr Atm. Druck zwei Monate oder mehr in einer

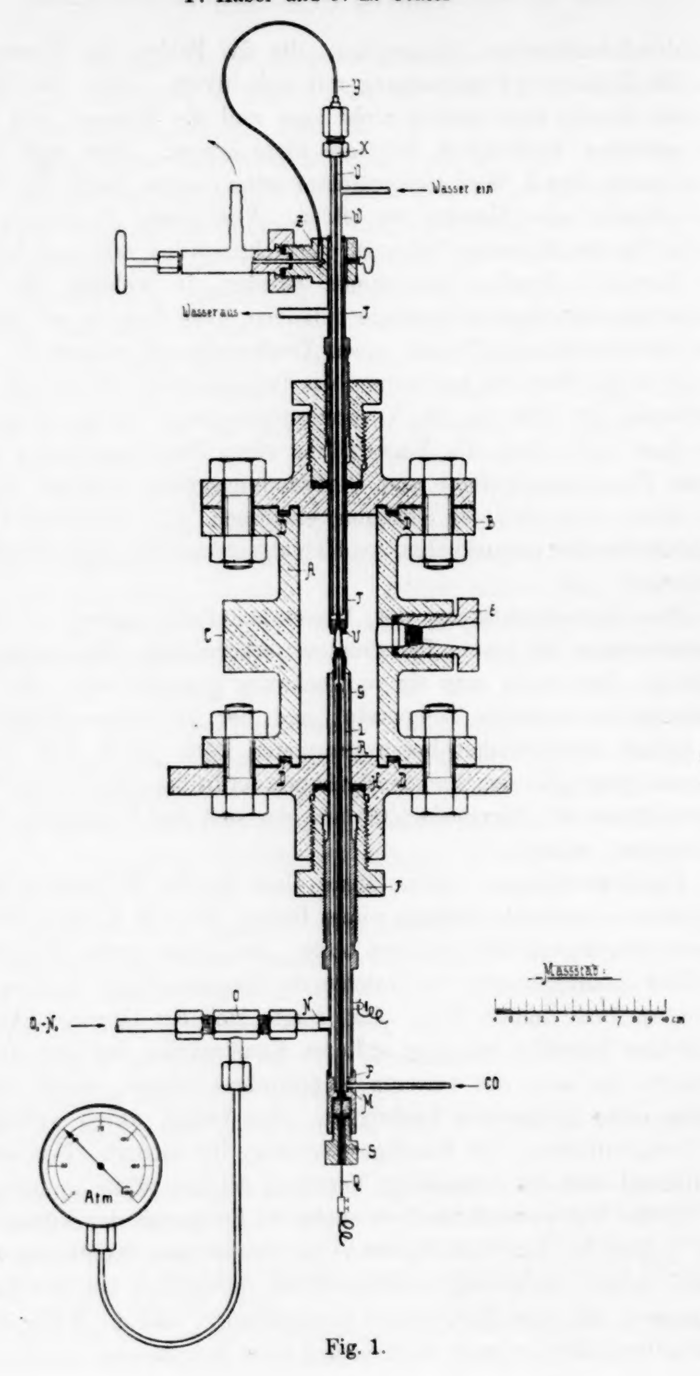


Fig. 1.

Stahlflasche steht, so bemerkt man den Gehalt an Eisencarbonyl durch einen geringen Absatz von Eisenoxyd, den die Flamme an kalten Wänden liefert. Nach sechsmonatlichem Stehen ist der Eisencarbonylgehalt so gross, dass die Flamme ganz gelb brennt und dichte Eisenoxydniederschläge sich aus dem Rauchgas absetzen. Man ist dann genötigt, den Bombeninhalt abzublasen, die Flasche mit warmem Wasser auszuwaschen und neues Kohlenoxyd hineinzupressen.

Wir haben das Kohlenoxyd für die Versuche selbst bereitet, indem wir nach der Vorschrift von Hutton und Petavel[1]) Ameisensäure mit Schwefelsäure zersetzten und das mit Natronlauge in einem Bimsteinturme gewaschene Gas in einen Luftballon von 6 cm Inhalt leiteten. Aus diesem Luftballon, der einen grossen Gasometer für kurz dauernde Aufspeicherung des Gases völlig ersetzte, wurde das Kohlenoxyd durch die Saugleitung eines Torpedokompressors der Firma Whitehead & Co. in Fiume angesogen, in dem zweistufigen mit Wassereinspritzung arbeitenden Kompressor auf 200 Atm. gebracht und mit diesem Druck in Stahlflaschen eingefüllt. Das Einspritzwasser wurde in einem Wasserabschneider entfernt, aber das Gas in der Stahlflasche war naturgemäss mit Wasserdampf für die gewöhnliche Temperatur gesättigt. Es versteht sich, dass des hohen Druckes wegen der Wassergehalt des Gases nur einen kleinen Bruchteil des Wertes ausmachte, den wasserdampfgesättigtes Gas bei niedrigerem Drucke aufweist. Die Stahlflaschen waren vor dem Komprimieren bis zum Vakuum der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Das Gas enthielt in den Bomben annähernd $98\frac{1}{2}\%$ Kohlenoxyd. Lindeluft und andre Sauerstoff-Stickstoffmischungen stellten wir aus käuflichem Sauerstoff, der in Stahlbomben bezogen wurde und aus Luft, die wir selbst in Stahlflaschen auf 200 Atm. komprimierten, durch Mischung her. Um die Mischungen rasch homogen zu machen, wurde meist etwas Wasser in die Mischflasche gebracht und die Gase mit diesem durchgeschüttelt.

§ 4. Der Druckverbrennungsapparat.

Von den Konstruktionen, welche wir dem Apparate gegeben haben, in welchem Kohlenoxydflammen unter Druck brannten, beschreiben wir nur die letzte an der Hand der Fig. 1, welche den Apparat darstellt. Zum Verständnisse der Konstruktion ist vorauszuschicken, dass man Druckflammen mit einer passenden Rauchgasabführung versehen muss, die bei Flammen unter gewöhnlichem Drucke nicht im gleichen Masse erforderlich ist. Eine offene Gasflamme, welche ohne Zylinder in einem Wohn- oder Arbeitsraume brennt, entlässt ihre Rauchgase nach oben,

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **23** (1904).

ohne dass wir befürchten müssten, dass sie im merklichen Umfange sich mit der Frischluft, welche zur Flamme tritt, vermengten und damit deren Beschaffenheit und die Verbrennungsweise der Flamme änderten. Bei einer Druckflamme, bei welcher man, um der Druckfestigkeit willen, die Verbrennung in einem vergleichsweise kleinen Gefässe vornehmen wird, tritt hingegen sehr leicht Vermischung des Rauchgases mit der Frischluft ein, so dass verbranntes Gas mit der Frischluft wieder zur Flamme gelangt. Man vermeidet dies, indem man die Flamme in ein ziemlich enges Rohr hineinbrennen lässt, welches die Stelle eines Lampenzylinders vertritt.

Das Verbrennungsgefäss war aus Bronze gefertigt. Seine Abmessungen gehen aus der Figur hervor. Es war von zylindrischer Form (*A*) mit Flanschen (*B*) und mit einem verdickten ringförmigen Mittelteile (*C*). An seinen beiden Enden wurden Verschlussplatten mit Hilfe von je 6 Schrauben befestigt. Die Abdichtung erfolgte, indem in die Nuten (*DD*) ein Vulkanfiberring eingelegt wurde. In den ringförmigen verdickten Teil (*C*) wurden zwei Glasfenster zur Beobachtung der Flamme in einen Winkel von 90° gegeneinander eingesetzt, von denen die Figur eines im Schnitt angibt. Das zu einem Konus geschliffene Stück dicken Glases ist darin schwarz angelegt. Es passt in eine entsprechend konische Öffnung der Schraube (*E*), in welche es mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd und Glyzerin eingekittet ist. Die Schraube (*E*) selbst presst auf einen Bleiring, welcher zur Abdichtung dient.

Der Brenner und die Luftzuführung sind in die untere Verschlussplatte, die Rauchgasabführung ist in die obere Verschlussplatte eingeschraubt.

Der durch die untere Verschlussplatte eingeschraubte Teil besteht aus drei konzentrischen Röhren (*G*), (*L*) und (*R*). Die beiden äussern waren aus Stahl, das mittelste stellte eine Porzellankapillare dar. In der Porzellankapillare lief ein Stahldraht (*Q*). Zwischen dem äussersten Stahlrohre (*G*) und dem engeren (*L*) wurde die Stickstoff-Sauerstoffmischung, zwischen dem Stahlrohre (*L*) und der Porzellankapillare (*R*) das Kohlenoxyd zugeführt. In das Stahlrohr (*L*) war der Brenner — ein Einlochspecksteinbrenner von 1·5 mm Öffnung — mit Glyzerin und Bleioxyd dicht eingekittet. Dem Speckstein des Brenners schmiegte sich ein Platindraht an, der mit dem einen Ende an den obern Rand des Rohres (*G*) gelötet war, während das andre Ende durch die Mitte des Brenners hinablief und an das Ende des Stahldrahtes (*Q*) gelötet war. Die Porzellankapillare (*R*) diente lediglich dazu, den Stahldraht

zu isolieren. Der Platindraht ermöglichte das Gas in dem völlig abgeschlossenen Apparate unter beliebigem Drucke zu zünden, indem er durch einen elektrischen Strom auf Gelbglut erhitzt wurde. Funkenzündung bietet bei hohem Drucke Schwierigkeiten. Denn die Spannung, welche zur Hervorbringung des Funkens an einer gegebenen Funkenstrecke erforderlich ist, wächst mit steigendem Gasdrucke so stark, dass die unentbehrliche Isolation des einen Zuführungsdrahtes gegen das Metallgehäuse nicht mehr leicht zu bewirken ist. Die Zündung mit dem glühenden Drahte ist hingegen sehr sicher und bequem und man hat lediglich, indem man durch eines der Glasfenster schaut, darauf zu achten, dass man den Heizstrom abschaltet, sobald die Flamme entzündet ist, damit nicht unter der Wirkung der doppelten Erwärmung, durch den Strom und durch die Verbrennung, der Platindraht zum Schmelzen gelangt.

Das äusserste von den konzentrischen Rohren (*G*) wird dadurch gegen die Verschlussplatte gedichtet, in welche es eingesetzt ist, dass die Schraube (*F*) den Bleiring (*H*) gleichzeitig gegen die Verschlussplatte und gegen das Rohr (*G*) quetscht. Diese Anordnung erlaubt die in das Innere der Verbrennungskammer hineinragende Länge von (*G*) auf das bequemste zu regulieren. Am untern Ende ist (*G*) mit dem Stahlstück (*P*) hart verlötet, während das Rohr (*L*) durch Hartlötung dicht in die Kopfbohrung von (*P*) befestigt ist. Die Zufuhr des Kohlenoxydes geschieht durch eine biegsame Spiralkapillare aus Kupfer, welche bei (*M*) eingelötet ist, während die Zufuhr des Sauerstoff-Stickstoffgemisches durch das eingelötete Seitenrohr (*N*) erfolgt. Die Verbindung des Seitenrohres (*N*) durch das Dreiwegstück (*O*) mit der Zuleitung und dem Manometer versteht sich ohne weiteres aus der Figur. Die Isolation des Stahldrahtes (*Q*) durch das Porzellankapillarrohr (*R*) wurde bereits erwähnt. Ein andres Stück Porzellankapillare war in die Bohrung der Schraube (*S*) geschoben, um dort die Berührung zwischen dem Stahldraht und der Schraube zu verhindern. Die Abdichtung erfolgte dadurch, dass über den Stahldraht ein zylindrischer durchbohrter Gummipfropf geschoben wurde, über und unter dem eine Vulkanfiberscheibe lag. Durch Festziehen der Schraube (*S*) wurde das Ganze zu vollkommener Dichtigkeit zusammengepresst.

Die Anordnung des Kopfstückes ist im Prinzip völlig dieselbe. Durch das Kopfstück ragt das Stahlrohr (*T*) in die Bombe, in welchem konzentrisch ein Messingrohr (*W*) sitzt. In diesem Messingrohr (*W*) wiederum sitzt konzentrisch die Platinkapillare (*V*). Ein Strom von Wasser fliesst durch den ringförmigen Raum zwischen (*W*) und (*V*)

ein, läuft in demselben abwärts und tritt unten in den ringförmigen Raum zwischen (*W*) und (*T*) über, in dem er aufsteigt, um schliesslich abzulaufen. Das Rohr (*T*) ist am untern Ende bei (*U*) durch eine hart abgelötete Stahlkappe geschlossen, durch welche, hart eingelötet, die 1 mm im Lichten messende Platinkapillare (*V*) hindurchläuft. Das austretende Ende der Platinkapillare trägt ein kleines, schwach konisches Stück Quarzrohr, in welches die Flamme hineinbrennt. Das Quarzglas ist mit Wasserglas bei (*U*) eingekittet. Der Verschluss der Stücke (*T*) und (*W*) am obern Ende, der durch Verlötung erfolgte, ist aus der Figur ohne weiteres zu entnehmen. Die Platinkapillare (*V*) endete an der Kuppelungsstelle (*X*), wo sie an ein andres Stück (*Y*) derselben Kapillare anstiess, welches bei (*Z*) in dem dort an (*T*) angeklemmten Messingkopfe mit dem Feinregulierventil nach Le Rossignol[1]) zusammenstiess. Man hätte natürlich das Platinrohr (*V*) direkt an dieses Feinregulierventil anschliessen können, aber das Platinrohr wird beim Zusammenschrauben und Auseinandernehmen verhältnismässig leicht beschädigt, wenn es aus einem Stücke besteht, während die mechanische Bedienung des Apparates mit Leichtigkeit ohne eine solche Gefahr zu bewirken ist, wenn man das Platinrohr in zwei Stücken verwendet, die bei (*X*) durch die Verschraubung vereinigt werden. Die Verwendung des Platins erfolgte ursprünglich darum, weil eine chemische Veränderung durch Rosten und Oxydieren dadurch ebenso ausgeschlossen, wie die Entfernung von Absätzen von Eisenoxyd aus dem Platinrohr mit Säure erleichtert schien. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass weder die eine noch die andre Störung ernstlich zu befürchten gewesen wäre.

Das kleine Quarzrohr, in welches die Flamme hineinbrannte, war bei vielen Versuchen 1 cm lang, und an der untern Öffnung 4 mm, an der obern 3·5 mm weit. Gelegentlich wurden auch etwas weitere Quarzröhrchen und auch hier und da Glasröhrchen von ähnlicher Abmessung verwendet. Durch den Quarzzylinder hindurch konnte man die Flamme beobachten, welche unter hohem Drucke die Form eines kleinen, nach oben sich zuschärfenden Kegels besitzt, dessen Basis dicht an der längs der Ansatzlinie der Flamme glühenden Brennermündung liegt, und ein wenig über sie hinausgreift. Der kleine Quarzzylinder und das anschliessende kalte Platinrohr bewirken eine Abkühlung der Rauchgase. Der kleine Quarzzylinder wird dabei warm und leitet Wärme nach aussen ab. Doch bleibt der Zylinder so kalt, dass er (bei den höheren benutzten Drucken) niemals glühte. Indem der

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1908, S. 820.

Zylinder an der Aussenseite Wärme an die umgebende Stickstoff-Sauerstoffmischung abgibt, kommt ein kleiner Regenerationseffekt zustande. Aber anderseits leitet der kleine Zylinder Wärme, die er den Gasen in seinem Innern entzieht, nach seiner durch die gekühlte Metallfassung kalt gehaltenen Basis ab. Dieser Verlust wirkt der Temperatursteigerung durch den geringen Regenerationseffekt entgegen, so dass der letztere sicherlich vernachlässigt werden kann. Der Vorteil der beschriebenen Anordnung ist wesentlich darin zu sehen, dass sie eine leichte Justierung erlaubt, so dass die vertikale Achse der Flamme mit der Achse des Quarzzylinders zusammenfällt.

§ 5. **Anordnung und Ausführung der Druckversuche.**

Die in den Bomben aufgespeicherten Gase wurden durch Kupferkapillaren von 3 mm innerem Durchmesser zu Feinregulierventilen (*E*) und (*F*) nach Le Rossignol geleitet. In manchen Versuchen waren die mit Chlorcalcium gefüllten Eisenzylinder (*C*) und (*D*) zwischen die Bomben und die Ventile eingeschaltet. Die Verbindung der Feinregulierventile (*E*) und (*F*) mit der Verbrennungskammer ergibt sich aus der Fig. 2, zu der bemerkt sei, dass die an die Verbrennungsbombe unmittelbar anschliessenden Rohrstücke, der grösseren Biegsamkeit und leichteren Hantierung willen, aus Kupferkapillarrohr von nur 1 mm innerer Bohrung gewählt waren. Die Anordnung des Heizstromkreises für den Zündstromdraht, welcher eine Stromquelle von 10 Volt, ein Ampèremeter, einen Stromschlüssel und einen Regulierwiderstand enthielt, geht ohne weiteres aus der Figur hervor. Die Bombe, die Gasuhr und die Messinstrumente sind in der Figur der Raumersparnis wegen übermässig verkleinert[1]).

Beim Beginn des Versuches stellt man die Verbindungen her, öffnet das Auslassventil (*G*) weit, so dass die Gase ohne Drosselung auszutreten vermögen und öffnet das Luftventil (*F*) soweit, dass ein sehr langsamer Luftstrom von wenigen Stundenlitern durch die Verbrennungskammer hindurchströmt. Seine Geschwindigkeit wird an dem mit Hilfe der Gasuhr zuvor geeichten Differentialmanometer (*H*) gemessen. Hinter dem Differentialmanometer lässt man den Luftstrom zunächst ins Freie treten. Man schliesst nun den Zündstromkreis, so dass der Platindraht hell glüht und öffnet vorsichtig das Kohlenoxydventil (*E*). Durch Regulierung der Hähne (*F*) und (*E*) erreicht man bald, dass die Kohlenoxydflamme erscheint und sich ruhig auf dem

[1]) Der Ausgang der Bombe ist mit dem Eingang des Differentialmanometers, Metall an Glas, durch Gummischlauch verbunden.

Brenner aufsetzt. Man schaltet den Heizstrom ab und schliesst langsam das Auslassventil (G), so dass der Druck in der Verbrennungskammer

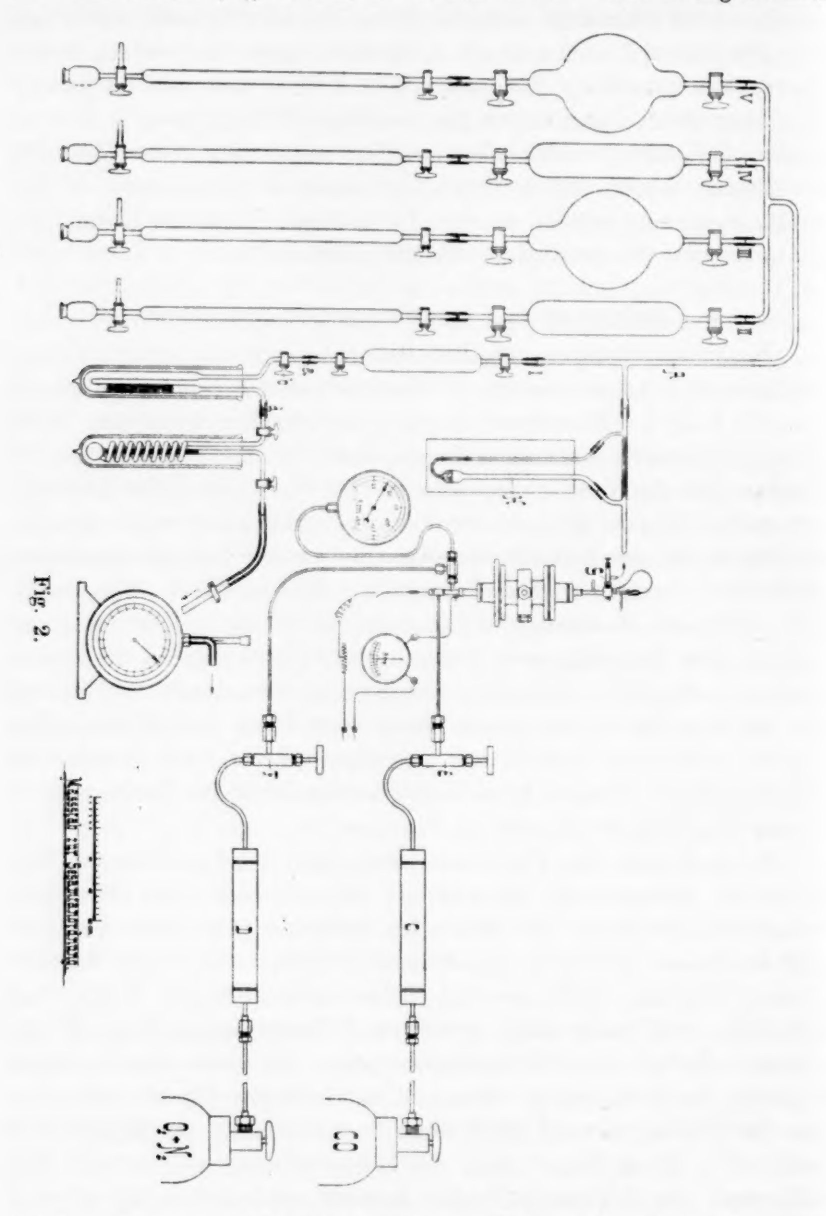


Fig. 2.

steigt, während man die Hähne (F) und (E) nachreguliert. Es macht keine Schwierigkeit, die Flamme in gewünschter Grösse zu erzeugen

und sie konstant und ruhig bei Drucken bis zu 100 Atm. im Brennen zu erhalten. Bewirkt eine unvorsichtige Veränderung einer Ventilstellung, dass die Flamme momentan erlischt, so genügt ein Einschalten des Heizstromes, um sie sofort wieder hervorzubringen. Hat man die Flamme nach Wunsch bei einem willkürlich gewählten Drucke eingeregelt, so ändert man während der Versuchsdauer die Stellung des Kohlenoxydventiles (E) nicht mehr, sondern man begnügt sich mittels der Ventile (G) und (F) die Abgangsgeschwindigkeit des Rauchgases bei konstant gehaltenem Drucke zu verändern. Um die Rauchgaszusammensetzung zu bestimmen, setzt man hinter dem Manometer (H) das Glasstück (A) an, welches die fünf Öffnungen I—V besitzt. Diese Auslässe dienen dazu, um Probepipetten mit dem Rauchgas zu füllen. Die in der Fig. 2 dargestellte Anordnung zeigt, wie bei den Versuchen verfahren wurde, bei denen die Analyse der Proben auf verschiedene Weise zur gegenseitigen Kontrolle der Methoden ausgeführt wurde. Man sieht zunächst an den Öffnungen II—V reine und trockene Glaskugeln, bzw. Glaszylinder von rund 2 Liter, bzw. $^1/_2$ Liter angesetzt, welche mit Hähnen ausgerüstet sind, so dass man den Gasstrom beliebig durch die eine oder andre dieser Sammelvorrichtungen hindurchblasen kann. Die in diesen Kugeln oder Zylindern aufgesammelten Proben dienen zur Bestimmung der nitrosen Produkte. An dieselben angeschlossen sind entweder Buntesche Büretten oder zylindrische Pipetten. Die ersteren dienen zugleich zur Probenahme und im Anschluss daran zur gasanalytischen Bestimmung von Kohlensäure und von Sauerstoff. Die letzteren dienen nur dazu, eine Gasprobe aufzusammeln, die nachher analysiert wurde. Dazu wurde ein Teil zunächst mit ein wenig Wasser über Quecksilber in Berührung gebracht, um ihn mit Wasserdampf von Zimmertemperatur zu sättigen. Dabei verlor er seine nitrosen Bestandteile (N_2O_4) bis auf einen kleinen Teil, welcher später mit der Kohlensäure durch Kali entfernt wurde, ohne den Kohlensäuregehalt merklich ungenau zu machen. Ein besonderer Beweis dafür wurde erbracht, indem der Kohlensäuregehalt nach kürzerem und langem Verweilen des Gases über feuchtem Quecksilber bei der Bestimmung mit Kali übereinstimmend gefunden wurde. Der befeuchtete und von nitrosen Produkten fast ganz befreite Anteil der Probe wurde in eine Drehschmidtsche Apparatur überführt, um dort über Quecksilber analysiert zu werden. Die Analyse geschah stets so, dass Kohlensäure mit Kali, Sauerstoff mit Pyrogallol bestimmt wurde. Alle Verbindungen waren so ausgeführt, dass Glas an Glas stiess. Gelegentlich wurde auch Kohlenoxyd mit Kupferchlorür (in der Buntebürette) bestimmt. Kohlen-

oxyd findet sich im Abgas nur, wenn die Flammenspitze sich nicht frei entwickelt, sondern gegen die kalte Kappe am obern Zylinderende anschlägt.

Bei I wurde in zahlreichen Fällen zunächst eine kleine Gaspipette von ungefähr 150 ccm Inhalt angesetzt, an welche sich ein **U**-Rohr anschloss, welches bei 19 cm Länge 12 mm innern Durchmesser besass. Auf der Ausgangsseite war dieses **U**-Rohr mit Glaswolle gefüllt, welche zuvor mit starker Salpetersäure und dann mit Wasser gewaschen war, um ihren alkalischen Charakter zu beseitigen. Das Ausgangsende dieses **U**-Rohres war verjüngt und eingeschoben in das Eintrittsrohr eines zweiten Kondensationsapparates. Dieser bestand aus einem Glasrohre von 7 mm Weite, welches in neun Windungen hinabstieg, um in einem kleinen Glasbehälter zu enden, aus dem ein mit Glaswolle gefülltes Ausgangsrohr zur Gasuhr führte. Diese Apparate wurden in flüssige Luft getaucht, um die Kohlensäure und das Stickstoffdioxyd in fester Form aus dem Gasstrom herauszunehmen. Die Kondensation und Zurückhaltung fand praktisch ausschliesslich im **U**-Rohre statt. Immerhin konnten mit Hilfe der sehr empfindlichen Sulfanilsäure—Essigsäureprobe Spuren noch in dem Gase nachgewiesen werden, welches aus der zweiten Kondensationsvorrichtung in die Gasuhr übertrat, ein Zeichen, dass der Dampfdruck des festen Stickstofftetroxydes selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht so klein ist, dass er sich jedem Nachweis entzöge. Der vor das **U**-Rohr geschaltete Zylinder sollte dazu dienen, die vollständige Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd herbeizuführen. In der Tat war er trotz seines geringen Fassungsraumes dafür zureichend, denn die abgeschiedene Masse in dem **U**-Rohre war weiss und nur einmal wurde eine ganz schwache Spur einer grünen Färbung bei den vordersten abgeschiedenen Partikeln, welche dem Gaszutritt am nächsten lagen, wahrgenommen. Es ist eine Eigenheit unsrer Arbeitsweise, die in den Versuchsumständen (Druck) eine leichte Erklärung findet, dass die Vereinigung des Stickoxydes mit dem Sauerstoff in den Rauchgasen der Kohlenoxyddruckflamme sehr prompt erfolgt.

Bei der Versuchsausführung ergab sich, dass frisch bereitete flüssige Luft als Kühlmittel eine bei der späteren quantitativen Aufarbeitung der Kondensate störende Abscheidung von viel flüssigem Sauerstoff aus dem Rauchgase hervorrief. Abgestandene flüssige Luft oder solche, durch die Sauerstoff eine Zeitlang hindurchgeleitet war, zeigte diese Unbequemlichkeit nicht.

Um die beschriebene Ausfriervorrichtung zu betätigen, wurde die Verbindung zwischen der Gasuhr und der Kondensationsspirale und ferner zwischen dieser und dem **U**-Rohre bei geschlossenen Hähnen her-

gestellt. Dann wurde flüssige Luft herumgefüllt. Das U-Rohr blieb von der Pipette bei *a* getrennt. Es wurde nun das Rauchgas durch die Pipette ausgeblasen, bis diese ausgespült war, und dann die fehlende Verbindung hergestellt, während zugleich die Zeit abgelesen und die Hähne geöffnet wurden. Der Stand der Gasuhr war zuvor ermittelt. Man liess nun das Rauchgas mit einer Geschwindigkeit von 12—20 Liter pro Stunde durch die Ausfrierapparate hindurchgehen und zwar während einer Zeit von 20—30 Minuten, so dass etwa sechs Liter Sauerstoff—Stickstoffmischung durch die Gasuhr hindurchgingen. Während derselben Zeit wurde nebenbei immer einer der Gaswege II, III, IV oder V freigegeben, so dass die dort angeschlossenen Gassammelapparate mit dem Rauchgase ausgewaschen und gefüllt wurden. Der Versuch wurde durch Lösen der Verbindung bei (*G*) beendet, indem gleichzeitig alle offenen Hähne geschlossen wurden. (Gasuhrablesung.) Nunmehr wurden die Verbindungen (*a*) und (*d*) gelöst und bei (*a*) unter Zwischenschaltung eines Blasenzählers mit Schwefelsäure ein Gefäss mit komprimierter Luft angeschaltet, während hinter (*d*) ein Geisslerscher Kaliapparat, wie er für die Elementaranalyse benutzt wird, angesetzt und dessen Ausgang mit der Gasuhr verbunden wurde. Bei geschlossenem Hahn (*b*) senkte man nun langsam den Behälter mit flüssiger Luft, so dass die Temperatur im U-Rohr langsam stieg und die dort kondensierten Gase entwichen. Nachdem die flüssige Luft gänzlich entfernt war und das U-Rohr die gewöhnliche Temperatur angenommen hatte, beobachtete man wieder den Stand der Gasuhr, entfernte dieselbe und leitete dann, indem man (*b*) öffnete, von (*a*) her trockene Luft hindurch, um die letzten Mengen saurer Gase in den Kaliapparat zu führen. Gleichzeitig erhitzte man das U-Rohr kräftig, um auch Spuren von Salpetersäure hinüberzutreiben, welche aus den nitrosen Gasen durch eine Spur von Wasser entstanden sein konnten. Nachdem dies beendet war, machte man mit dem zweiten Kondensationsgefäss dieselbe Operation. Man hatte nun aus der Gewichtszunahme des Geissler-Apparates die Summe von Kohlensäure und Stickstoffdioxyd. Aus den Gasuhrablesungen hatte man das Volumen von Sauerstoff und Stickstoff, welches die gewogenen Mengen von Kohlensäure und Stickstoffdioxyd begleitete. Indem man die Kalilauge aus dem Geissler-Apparat entfernte und ihren Gehalt an nitrosen Produkten mit Devardascher Legierung zu Ammoniak reduzierte, dieses abtrieb und titrierte, gelangte man zur Kenntnis der Stickoxydmenge, so dass man nunmehr in der Lage war, die drei Gehalte an permanenten Gasen, an Kohlensäure und an Stickoxyd im Rauchgase einzeln abzugeben.

In den grossen Kugeln bezw. Zylindern, welche an den Stellen 2 bis 5 angeschlossen werden, ermittelt man die nitrosen Produkte, in-

dem man 50 ccm reines destilliertes Wasser mit einigen Tropfen reinen 30proc. Hydroperoxydes hineindrückt, dann auf der Schüttelmaschine mehrere Stunden schüttelt und nunmehr die Flüssigkeit auslässt und das Gefäss mit reinem Wasser nachspült. In der Schüttelflüssigkeit, die in einen Erlenmeyer übergeführt wird, entfernt man die Kohlensäure durch energisches Auskochen während mehrerer Minuten, verschliesst dann den Erlenmeyer mit einem doppelt durchbohrten Pfropf, dessen eine Bohrung ein Natronkalkrohr, dessen andre Bohrung einen Glasstab trägt, so dass sich die Flüssigkeit ohne Kohlensäurezutritt abkühlt, und ersetzt schliesslich den Glasstab durch die Spitze einer Titrierbürette, indem man zugleich etwas Phenolphtalein einbringt. Dann lässt man aus der Titrierbürette n/20 Barytwasser bis zur Rotfärbung einlaufen. Die Verlässlichkeit dieser Methode wurde wiederholt dadurch geprüft, dass eine bekannte Menge Säure mit kohlensäurehaltigem Wasser verdünnt und einerseits ohne Auskochen mit Methylorange, anderseits mit Auskochen unter Benutzung von Phenolphtalein titriert wurde. Die Ergebnisse waren übereinstimmend. Auch ergaben Blindversuche stets, dass bei Abwesenheit von Stickoxyden der zweite Tropfen n/20 Barytwasser die Flüssigkeit rot färbte.

§ 6. **Ausführliche Mitteilung eines Versuches.**

Die benutzten Gase passierten unter Hochdruck Chlorkalziumrohre.

Druck im Verbrennungsapparat: 44 kg/qcm über Atm. Druck	
Rauchgasgeschwindigkeit bestimmt mit dem Differentialmanometer	300 l/Std.
Geschwindigkeit des Gasdurchganges durch die Ausfrierapparate	12—20 l/Std.

Es wurde je 6 Minuten durch die an II, III, IV, V geschalteten Apparate und während der ganzen 24 Minuten durch die Ausfrierapparate Rauchgas geleitet.

Volumen des Restgases, welches während des Strömens durch die Gasuhr ging:	6790 ccm
Volumen des Restgases, welches aus den Gefriergefässen nachkam [1])	100 ccm
Summe des Restgasvolumens bei 18° und 755 mm	6890 ccm

[1]) Dieses Gas wurde, statt es mit der Gasuhr zu messen, in einem Quecksilberglasgasometer, welcher keine Kutschukteile besass, aufgesammelt. Nachdem sein Volumen bestimmt war, wurde es zu zwei Versuchen verwendet. Die eine Hälfte wurde in einer Pipette mit Luft, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt und danach wurde geprüft, ob sich Säure gebildet hat. Es ergab sich, dass das nicht der Fall war, indem nur 0·04 ccm 0·054 n Barytwassers zur Rötung der mit Phenolphtalein versetzten Flüssigkeit verbraucht wurde. Die zweite Hälfte der Gasprobe wurde in ein evakuiertes Gefäss eingelassen, welches sich in flüssiger Luft befand. Wenn die Probe Stickoxydul enthielt, so musste dieses sich nicht nur bei

Restgasvolumen, 0°, 760 mm, trocken	6280 ccm
Gewichtszunahme des Kaliapparates	1·2744 g
Davon Kohlensäure	1·2150 „
Davon Stickstofftetroxyd (s. später)	0·0594 „
Folglich Kohlensäurevolumen (0°, 760 mm)	619·0 ccm
Volumen des ursprünglichen Stickoxydes	28·95 „
Verhältnis $NO/CO_2 . 10^2$ (Volumen)	4·68

Folglich Zusammensetzung des Rauchgases dem Volumen nach:

0·418 % NO 8·93 % CO_2 90·65 % permanente Gase.

Stickoxydbestimmung in der Kalilauge des Geisslerschen Apparates mit Devardascher Legierung:

Äquivalentwert der vorgelegten Säure in ccm 0·0549 n Baryt 35·71.

Ammoniakerzeugung aus denselben Mengen Devardascher Legierung und nitrit- und nitratfreier Kalilauge

ausgedrückt in ccm 0·0549 n Baryt	0·27
Zur Rücktitration verbraucht ccm 0·0549 n Baryt	12·13
Ammoniakäquivalent des Stickstofftetroxydes	23·31

folglich 28·95 ccm NO oder 0·0594 g NO_2.

Volumetrische Bestimmungen.

Abnahme-stelle	Gasvolumen abgenommen	Gasvolumen reduziert	Stickoxydgehalt bestimmt mit 0·0549 n Baryt	Kohlen-säuregehalt	$10^2 \frac{NO}{CO_2}$
II	2870	2671	0·420 %	8·58 %	4·89
III	2421	2257	0·426 %	8·60 %	4·95
IV	545	508	0·494 (?) %	8·49 %	5·82 (?)
V	2312	2155	0·408 %	8·44 %	4·84

Die Stickoxydbestimmung in dem Mischgefäss bei I ergab in 154·6 ccm (red. 144 ccm) 0·435 % NO.

Vergleicht man die Ergebnisse der volumetrischen Bestimmungen mit dem Ergebnis des Ausfrierverfahrens, bei welchem sowohl Kohlensäure als Stickoxyd nach andrer Methode gefunden wurden, so erscheint die Übereinstimmung befriedigend.

Bei diesem Versuch wurde eine Stickstoff-Sauerstoffmischung verwandt, die 50·35 % O_2 enthielt.

Bei mehreren Proben wurde nach Bestimmung der Kohlensäure der Sauerstoff entfernt und nach Kohlenoxyd gesucht. Es wurde im Mittel 1,6 % (Einzelwerte 1,5—2,0 %) dieses Gases gefunden.

---

der Temperatur der flüssigen Luft kondensieren, sondern es musste auch dieses Stickoxydul in dem Gefässe zurückbleiben, wenn dasselbe nach dem Einlassen der Gasprobe und während des Verweilens in flüssiger Luft ausgepumpt wurde. Bei dem Auspumpen mit einer Töplerschen Pumpe fiel in der Tat der Druck, ohne einen Haltepunkt zu zeigen, auf einen verschwindenden Wert. Nunmehr wurde die flüssige Luft entfernt. War Stickoxydul zugegen, so musste dieses jetzt Gasform annehmen und es musste ein neues Quantum Gas mit der Töplerschen Pumpe aus dem Gefäss entnommen werden können. Dies war aber nicht der Fall. Es war also kein Stickoxydul nachweisbar.

Folgende gleichartige Bestimmungen, bei denen die Gase nicht durch die Trockenrohre gingen, bevor sie zur Verbrennungskammer gelangten, seien hinzugefügt.

II.

Die Platinkapillare diente als Abgasrohr, wie bei Versuch 1. Druck 50 Atm., Rauchgasgeschwindigkeit 300 l/Std.

	Vol. red. ccm	CO_2%	NO%	$\frac{NO}{CO^2} \cdot 10^2$
Ausfrierverfahren	6708	6·55	$0{\cdot}29_1$	4·45
Analyse abgenommener Volumina	2675	6·29	$0{\cdot}31_8$	4·98
	508	6·59	$0{\cdot}31_7$	4·81
	2160	5·94	$0{\cdot}29_0$	4·88

III.

Als Abgasrohr diente statt des Platinrohres ein etwa ebenso weites Eisenrohr. Druck 46 Atm., Rauchgasgeschwindigkeit 360 l/Std.

	Vol. red. ccm	CO_2%	NO%	$\frac{NO}{CO_2} \cdot 10^2$
Ausfrierverfahren	6736	4·79	$0{\cdot}20_6$	4·32
Analyse abgenommener Volumina	2628	3·42	$0{\cdot}20_2$	4·57
	499	4·60	$0{\cdot}22_7$	4·94
	2120	4·34	$0{\cdot}20_2$	4·65
	2220	4·46	$0{\cdot}20_3$	4·57

IV.

wie III, Rauchgasgeschwindigkeit 320 l/St.

	Vol. red. ccm	CO_2%	NO%	$\frac{NO}{CO_2} \cdot 10^2$
Ausfrierverfahren	6680	5·74	$0{\cdot}25_5$	4·44
Analyse abgenommener Volumina	503	6·00	$0{\cdot}29_6$	4·93
	2238	5·33	$0{\cdot}26_3$	4·93

Wir haben bereits früher darauf hingewiesen, dass das Versuchsergebnis im Vergleiche mit der theoretischen Rechnung, die in der Tabelle 1 bezw. 1a dargestellt ist, auffallend hoch ist. Bedenken, welche uns hindern, auf Grund dieses Ergebnisses eine über das thermische Gleichgewicht hinausgehende photochemische oder elektrische Stickoxydbildung mit Bestimmtheit zu behaupten, sind ebenfalls bereits besprochen worden. Hier sei noch bemerkt, dass eine kleine Änderung der Nernstschen Gleichgewichtsfunktion für das Stickoxyd in:

$$K = 10^{0{\cdot}59 - \frac{4726}{t + 273}}$$

bereits genügen würde, um in dem für uns wichtigen Gebiet die berechneten Stickoxydgehalte 10% grösser zu machen und damit das Hinausgehen des Experimentes über die Theorie zu beseitigen, während diese Änderung der Funktion in dem von Nernst experimentell studierten Gebiet nur sehr wenig ausmachen würde.

In diesem Zusammenhang ist zu betonen, dass auch ein langsameres Wachstum der spez. Wärme der im Verbrennungsprozess beteiligten Gase, als es bei den Ausdrücken von Langen angenommen wird, das berechnete Resultat nach Tabelle 1 und Tabelle 1a grösser macht.

Es darf schliesslich nicht verabsäumt werden darauf hinzuweisen, dass neben den bisher erörterten Einflüssen die Bildung von Ozon eine Rolle spielen kann, deren quantitative Bedeutung sich der Abschätzung vorerst entzieht. Dass Ozon in den Abgasen nicht auftritt, versteht sich bei der hohen Zerfallsgeschwindigkeit desselben von selbst. Aber damit ist nicht ausgeschlossen, dass es im Flammensaum entsteht, wo der Teildruck des Sauerstoffes zufolge des ansehnlichen Prozentgehaltes an diesem Gase und des hohen Gesamtdruckes sehr erheblich ist. Eine erhebliche Ozonbildung würde die erreichten Maximaltemperaturen sehr herabsetzen[1]).

§ 7. **Einfluss des Überschusses an Lindeluft.**

Wir haben zuvor gesehen, dass ein grosser Überschuss von Lindeluft sich lediglich verdünnend dem Gasgemisch beimengt, nachdem das Verhältnis NO/CO_2 festgefroren ist. Man vermindert diesen Überschuss, indem man bei gleichbleibender Kohlenoxydzufuhr die Zufuhr an Lindeluft vermindert. Damit nimmt die Menge der sekundlich abgehenden Rauchgase ab, so dass zur Erhaltung des Druckes das Rauchgasventil entsprechend reguliert werden muss. Zwei Versuchsgruppen I und II seien mitgeteilt, bei denen in dieser Art verfahren wurde. Die entspannten Rauchgase strömten durch eine trockene Halbliterpipette und eine daran anschliessende trockene Buntebürette. Waren diese Gefässe völlig mit dem Rauchgase durchgespült, so wurden sie abgenommen und durch andre ersetzt, während zugleich die Zutrittsgeschwindigkeit der Lindeluft und die Abgangsgeschwindigkeit neu eingestellt wurde. Bei der zweiten Versuchsgruppe wurde der Versuchsdruck stufenweise etwas verkleinert, war aber beim einzelnen Versuche jeweils konstant. In den abgenommenen Pipetten wurde das Stickstofftetroxyd in früher beschriebener Art bestimmt. In den Bunteschen Büretten wurde Kohlensäure mit Kali und Sauerstoff mit Pyrogallol nach den Regeln der technischen Gasanalyse mit Wasser als Sperrflüssigkeit ermittelt. Addiert man den halben Kohlensäuregehalt zum Sauerstoffgehalt und bildet man den Quotienten aus dieser Summe und dem Gasrest, so wird diese Zahl innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse dem Quotienten

[1]) Für die Rolle, welche wir den Gasionen zuschreiben, kommt in Betracht, dass Ozon sich aus ionisiertem Sauerstoff bildet und anscheinend auch zu solchem zerfallen kann.

O_2/N_2 für die verwendete Stickstoff-Sauerstoffmischung gleich sein, wenn der Gasrest aus reinem Stickstoff besteht, und wenn reines Kohlenoxyd zur Verwendung gelangt ist. Für Lindeluft wird der Quotient naturgemäss gleich eins. Rechnet man die Versuchsdaten, welche in der Tabelle 2 gegeben sind, in dieser Weise durch, so sieht man, dass sie befriedigend stimmen bis auf die in der ersten Horizontalreihe enthaltenen Angaben, bei welchen der Gasrest viel grösser ist. Dies stammt daher, weil ein erheblicher Betrag von Kohlenoxyd unter den Bedingungen des ersten Versuches unverbrannt in das Rauchgas gelangt ist. Die dadurch kenntliche Störung der Flamme bedingt, dass wir für die weitere Erörterung das bei dieser Probenahme gefundene Verhältnis NO/CO_2 nicht in Betracht ziehen.

Tabelle 2.

An den Quarzzylinder setzte ein wassergekühltes 1 mm weites Eisenrohr an. Gasmischung O_2 51·5%, N_2 48·5%.

Überdruck kg/qcm		Geschw. l/Std. unred.		% NO		% CO_2		% O_2		NO/CO_2 10^2		Volumen der Titerflüssigkeit bei NO-Bestimmung. verbr. ccm	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
48	—	58	—	0·72	—	53·5	—	3·1	—	1·35	—	3·00	—
—	42	—	40	—	1·08	—	51·5	—	10·6	—	2·1	—	4·45
47	—	130	—	1·26	—	47·6	—	13·7	—	2·6	—	5·45	—
47	—	87	—	1·13	—	39·4	—	20 4	—	2·9	—	4·70	—
46	—	200	—	1·19	—	36·8	—	21·5	—	3·2	—	4·90	—
—	40·5	—	73	—	1·19	—	27·7	—	28·5	—	4·3	—	4·88
45	—	310	—	0·86	—	19·6	—	34·7	—	4·4	—	3·71	—
—	40·0	—	100	—	0·94	—	19·3	—	35·3	—	4·9	—	4·03
46	—	400	—	0·71	—	14·9	—	38·8	—	4·8	—	3·06	—
—	39·0	—	146	—	0·63	—	13·0	—	39·9	—	4·9(?)	—	2·92
—	37·5	—	195	—	0·44	—	9·7	—	43·3	—	4·6	—	1·80
—	35·0	—	320	—	0·27	—	5·3	—	45·9	—	5·1	—	1·15
—	33·0	—	395	—	0·21	—	4·4	—	46·3	—	4·8	—	0·90

Die ccm Barytwasser, welches bei diesen Versuchen 0,0544 n war, sind in die Tabelle aufgenommen, um ein Mass für die Genauigkeit der Stickoxydbestimmung zu geben. Dieselbe ist in diesen (älteren) Versuchen nicht so gross wie bei den zuvor berichteten, bei denen grössere Gaspipetten benutzt wurden und zahlreiche Einzelbestimmungen ausgeführt wurden[1]. Man sieht aus den in der Tabelle vereinigten Zahlen, dass

[1] Der mögliche Fehler liegt immer in derselben Richtung, nämlich dass Spuren von Kohlensäure den Barytwasserverbrauch und damit den gefundenen Gehalt an NO zu gross machen. Besondere Prüfung liess ein Zuviel von 0·2 ccm der Titerflüssigkeit als den grössten wahrscheinlichen Irrtum bei diesen Bestimmungen erscheinen. Ein solcher Irrtum macht nur für die vier letzten Versuche der Tabelle 2

die Verminderung des Überschusses an Lindeluft solange nichts Erhebliches ausmacht, als auf 1 Mol des theoretischen Rauchgases noch 2 Mole Lindeluft entfallen. Nähert man sich aber dem günstigsten theoretischen Mischungsverhältnis von einem Volumen des theoretischen Rauchgases und 0,7 Volumen Lindeluft stärker, so sinkt das Verhältnis NO/CO_2 stark ab. Die Werte, welches dieses Verhältnis annimmt, werden dabei zu klein, als dass man sich im Hinblick auf Tabelle 1 vorstellen dürfte, dass mit der Verminderung des Lindeluftüberschusses die Abschreckung schwächer und darum das Gleichgewicht bis zu tieferen Temperaturen beweglich würde. Ein solcher Einfluss könnte wohl erklären, dass das Verhältnis NO/CO_2 100 oder 200° tiefer zum Festfrieren kommt, aber er könnte unmöglich verständlich machen, dass das Stickoxydgleichgewicht bis zu Temperaturen mitläuft, die unter 1700° gelegen sind. Die Erklärung ist vielmehr darin zu sehen, dass bei der langsameren Gasströmung die Zumischung von Lindeluft zum theoretischen Rauchgase zu träge erfolgt, und dass die Gasmasse bereits durch Ableitung und Konvektion eine erhebliche Wärmemenge verloren hat, ehe das günstigte Mischungsverhältnis von 1 Volumen des theoretischen Rauchgases und 0·7 Volumen Lindeluft erreicht ist. Die in der Tabelle 1 und 1a berechneten Werte sind unter der eigens betonten Voraussetzung abgeleitet, dass der gesamte Wärmegehalt des theoretischen Rauchgases der Erhitzung der beigemengten Lindeluft zugutekommt und es ist von jeder, während des Vermischungsvorganges an die Wand verloren gehenden Wärme abgesehen. Je langsamer die Vermischung erfolgt, um so weniger wird diese Voraussetzung zutreffen. Wenn wir annehmen, dass durch solche Wärmeverluste die Temperatur bereits auf ca. 2400° gesunken ist, wenn das Produkt $N_2 . O_2$ statt des in Tabelle 1a kenntlichen Wertes von 21·1 . 39·9 erst etwa den halben Wert besitzt, so wird bei 2400° auch das Verhältnis $10^2 NO/CO_2$ nunmehr die Hälfte des Maximums erreichen und so festfrieren. Die Abnahme des Verhältnisses NO/CO_2 mit fallendem Überschuss an Lindeluft beruht also nicht in der Natur der Sache, sondern in den zufälligen Versuchsumständen und es ist anzunehmen, dass sich das günstigste Versuchsverhältnis NO/CO_2 auch mit kleinerem Überschuss an Lindeluft als 2 Volumina auf 1 Volumen des theoretischen Rauchgases wird erhalten lassen, wenn man für wirksamere Mischung der Lindeluft mit dem Flammengase sorgt.

---

etwas aus. Um lieber zu kleine als zu grosse Ergebnisse zu verzeichnen, wurde bei diesen Versuchen nicht der wirklich gefundene Barytwasserverbrauch, sondern ein um 0·2 ccm kleinerer in der Tabelle angegeben und für die Berechnung benutzt.

§ 8. **Einfluss der Druckänderung.**

Der Druck von etwa 45 Atm., der bei den bisher beschriebenen Versuchen benutzt wurde, war willkürlich gewählt. Die Flamme war bei diesem hohen Drucke besonders leicht in ganz ruhigem Brennen zu erhalten. Um den Druckeinfluss zu studieren, wurde eine besondere Versuchsreihe ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3 vereinigt sind.

Tabelle 3.

Der Apparat entsprach genau Fig. 1. Gasmischung 51 % O_2, 49 % N_2.

Überdruck kg/qcm	Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0.0549-norm. ccm	NO %	CO_2 %	O_2 %	NO/CO_2 x 10^2	Bemerkungen
16	48	2·60	0·67	15·3	39·2	4·38	
12	36	14·50	0·84	21·1	34·3	3·98	
12	36	3·55	0·87	20·6	35·0	4·22	
8	24	19·13	1·05	32·8	25·4	3·21	Kein CO, Quarzzylinder schwach
8	24	4·00	0·98	31·6	26·6	3·09	glühend.
4	12	16·20	0·75	51·05	10·2	1·47	Etwas CO } Quarzzylinder rotgl.
4	12	2·76	0·68	51·9	11·2	1·31	Kein CO } [Flammengr.
4	12	2·75	0·64	58·1	6·5	1·10	Kein CO, Quarzzyl. rotgl., übliche
4	14·5	5·70	0·26	56·0	1·5	0·47	10·7 % CO, Fl. unruh.
4	5	2·15	0·52	52·7	11·0	0·98	Sehr kleine Flamme, kein CO.
4	7	10·40	0·48	38·5	19·7	1·25	
4	8	9·65	0·53	32·9	25·6	1·60	

Mit fallendem Drucke wurde die Flamme dicker und näherte sich dem kleinen Quarzzylinder, obwohl man durch Verminderung der Kohlenoxydzufuhr ihre Länge möglichst unverändert hielt. Das Dickerwerden nötigte dann zu einer Verminderung der Luftgeschwindigkeit, damit die Flamme nicht von der Brennermündung weggeblasen wurde. Bei starker Druckverminderung auf 5 Atm. (4 kg/qcm Überdruck) konnten deshalb Kohlensäuregehalte unter 50 % nur bei sehr kleiner Flamme erreicht werden.

Vergleicht man die Zahlen der beiden Tabellen 2 und 3, so ist ersichtlich, dass weder der Prozentgehalt an Stickoxyd, noch das Verhältnis NO/CO_2 eine wesentliche Änderung erfährt, wenn man den Druck von 45 Atm. auf 9 Atm. (44 kg/qcm, bzw. 8 kg/qcm Überdruck) erniedrigt. Dagegen findet man bei dem Drucke von 5 Atm. (4 kg/qcm Überdruck) eine bedeutende Verschlechterung dieser Werte.

Vom praktischen Standpunkt betrachtet, erscheint es nicht ohne Interesse, dass bei 9 Atm. Druck der Stickoxydgehalt von rund 1 % leicht erreicht wird. Im Hinblick auf den im § 1 am Schlusse erwähnten Gedanken sei angemerkt, dass dieser Druck durchaus im Rahmen dessen liegt, was die Technik der Kesselfeuerung anzuwenden gewohnt ist. Auch ist im Auge zu behalten, dass, wie schon früher erwähnt, in den Abgasen der Druckflamme der Übergang der nitrosen

Produkte in das Stickstofftetroxyd ausserordentlich rasch und glatt erfolgt. Infolgedessen erhält man, wenn man die Rauchgase kühlt, nicht eine Abscheidung von N_2O_3, sondern eine rein weisse Kristallisation, bzw. eine gelbe Flüssigkeit, welche das Tetroxyd im kondensierten Zustande darstellen. Die Abscheidung gelingt im nicht entspannten Rauchgas des hohen Tetroxydpartialdruckes wegen sehr leicht und lässt sich mit Hilfe unsrer Apparatur bequem zum Demonstrationsversuch gestalten. Wir setzen dazu an unsre Verbrennungskammer eine Kupferkapillare und führen diese in ein unten zugeschmolzenes längeres Stück Verbrennungsglasrohr ein. Dieses Glasrohr ist oben mit einer angesiegelten Messingkappe verschlossen, durch welches die Kupferkapillare dicht eingelötet hindurchgeht. Eine zweite Kupferkapillare wird in derselben Weise durch die Kappe geführt und vermittelt den Austritt der Gase. An ihrem Ende befindet sich ein Ventil nach Le Rossignol, so dass der in der Verbrennungkam-

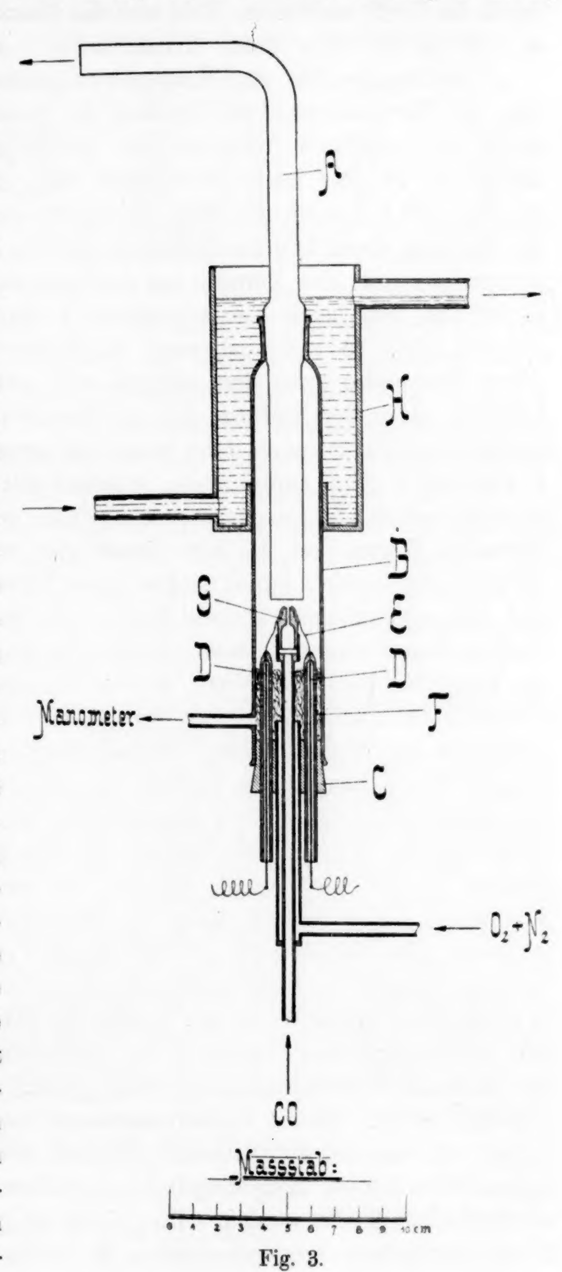


Fig. 3.

mer herrschende Druck auch in dem Glasrohre wirkt und erst hinter demselben die Rückführung der Gase auf den gewöhnlichen Druck durch das Ventil stattfindet. Wird nun das Glasrohr auf — 50° abgekühlt, so tritt alsbald eine dichte Kristallisation von Stickstofftetroxyd ein.

Vom Standpunkte der Massenwirkungslehre aus ist zu beachten, dass die Verminderung des Druckes die Dissociation begünstigt und damit die erreichten Temperaturen erniedrigt. An der Hand der Tabelle 1a ist aber leicht zu ersehen, dass eine Druckänderung von 45 Atm. auf 9 Atm. in der Nähe von 2400° nicht viel ausmacht. Denn die Wirkung dieser Druckerniedrigung auf die Dissociation bedeutet im wesentlichen nur eine Vermehrung des Kohlenoxydes auf das $2^1/_4$fache. Es ist klar, dass damit eine wesentliche Veränderung des Verhältnisses NO/CO_2 nicht bedingt wird, wenn das Stickoxydgleichgewicht bei derselben Temperatur unter dem höheren wie unter dem niederen Drucke festfriert. Aber der Einfluss, den die Druckverminderung auf die Dissociation ausübt, ist auch dann nicht sehr gross, wenn wir weiter von 9 Atm. auf 5 Atm. zurückgehen, während wir bei 5 Atm. Druck den Stickoxydgehalt und das Verhältnis NO/CO_2 gegenüber den korrespondierenden Werten bei 45 Atm. Druck sehr verschieden finden. Bei weiterer Druckverminderung sinken diese Werte NO/CO_2 immer mehr und bei gewöhnlichem Drucke finden wir, wie die in Tabelle 4 vereinigten Daten erkennen lassen, sowohl für den Stickoxydgehalt als für das Verhältnis NO/CO_2 Werte, welche ungemein klein sind. Für die Versuche bei Atmosphärendruck eignete sich die Anordnung nicht, die wir zuvor beschrieben haben. Deshalb wurde für diese Versuche der Apparat Fig. 3 benutzt. Er besteht aus einem Glasrohre *B*, in welches ein gläsernes Rauchgasrohr *A* eingeschliffen ist. Der angesiegelte Kühlwasserbehälter *H* nimmt die Wärme auf. Die Flamme brennt von dem Brenner *G* und wird mittels Funken, die zwischen den Hälften des Platindrahtes *E* übergehen, denen der Strom durch *DD* zugeführt wird, gezündet. Der Gummistopfen *C* schliesst die Verbrennungskammer nach unten und erlaubt der Sauerstoff-Stickstoffmischung und dem Kohlenoxyd in leicht ersichtlicher Weise den Zutritt. Da die Flamme wenig Stabilität hat, so ist oberhalb des Stopfens *C* eine Watteschicht *F* angebracht, welche der Stickstoff-Sauerstoffmischung einen gleichförmigen und wirbelfreien Aufstieg erteilt. Dieser Vorsichtsmassregel ungeachtet liess sich nur schwer ein dauernd befriedigendes Brennen der Flamme erreichen und insbesondere konnte dem Stickstoff-Sauerstoffgemenge keine grosse Geschwindigkeit erteilt werden. Die Werte sind deshalb nur für hohe Kohlensäuregehalte ermittelt worden. Ein seitlich angebrachtes Wasser-

manometer diente zur Kontrolle der Gleichförmigkeit und zeigte etwa 10 cm Wasserdruck.

Tabelle 4.

Apparat nach Fig. 3. Gasmischung Stickstoff 49·4, Sauerstoff 50·6 %.

Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0·0549-norm. ccm	NO %	CO_2 %	O_2 %	CO %	$\frac{NO}{CO_2} \cdot 10^2$
14·0	1·05	0·059	61·0	4·7	0·2	0·097
14·7	0·96	0·045	65·0	0·7	1·6	0·069
15·0	0·95	0·055	66·0	0·8	0·3	0·083

Die in der Nähe von 5 Atm. Druck sehr deutliche und bei weiterer Druckverminderung immer zunehmende Verschlechterung des Stickoxydgehaltes und des Verhältnisses NO/CO_2 wird man vom Standpunkt der Massenwirkungslehre nach den voranstehenden Ausführungen nur zum kleinen Teile auf die Veränderung der thermischen Verhältnisse durch die bei abnehmendem Druck wachsende Dissociation und zum weit überwiegenden Teile auf die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zurückführen, welche durch die mit dem Druckfall verknüpfte Konzentrationsabnahme bedingt ist. Dass sich die Änderung in der Nähe von 5 Atm. Druck gleichzeitig in der Stickoxydbildung und der Strahlung der Flamme zeigt, stärkt die früher vorgebrachte Auffassung, nach welcher die Gasionen, deren unmittelbarer oder mittelbarer Anteil am Leuchten nicht bezweifelt werden wird, auch für die Geschwindigkeit der Reaktion grosse Bedeutung haben.

§ 9. Einfluss der Zusammensetzungsänderung der Sauerstoff-Stickstoffmischung.

Dieselben theoretischen Überlegungen, welche uns zur Aufstellung der Tabelle 1 geführt haben, erlauben uns, für andre Mischungsverhältnisse von Stickstoff und Sauerstoff gleichartige Tabellen zu berechnen. Wir haben diese Rechnung für eine Reihe von Stickstoff-Sauerstoffverhältnissen durchgeführt. Dabei haben wir genau dieselben Grundannahmen, wie bei der Berechnung der Tabelle 1 gemacht, so dass die im folgenden mitgeteilten Zahlen mit den Zahlen dieser Tabelle direkt vergleichbar sind. Die Ausführung der Rechnungen über die Dissociation, welche zur Tabelle 1a geführt haben, ist im folgenden unterblieben.

Verbrennung von Kohlenoxyd mit verschiedenen Sauerstoff-Stickstoffmischungen.

A.

20 % Sauerstoff, 80 % Stickstoff.

x	t^0	% O_2	% N_2	% CO_2	% NO (maximal)	$10^2 \frac{NO}{CO_2}$ (maximal)
0	2215	0·00	66·67	33·33	0·00	0·00
0·1	2080	1·82	67·91	30·28	0·37	1·22

x	t^0	$\%\, O_2$	$\%\, N_2$	$\%\, CO_2$	$\%\, NO$ (maximal)	$10^2 \frac{NO}{CO_2}$ (maximal)
0·15	2020	2·61	68·42	28·96	0·40	1·37
0·2	1970	3·33	68·92	27·75	0·41	1·46
0·25	1915	4·00	69·36	26·65	0·40	1·50
0·3	1865	4·61	69·76	25·62	0·38	1·48
0·4	1770	5·72	70·50	23·80	0·33	1·39
B. 30% Sauerstoff, 70% Stickstoff.						
0	2675	0·00	53·90	46·10	0·00	0·00
0·1	2544	2·73	55·40	41·90	0·88	2·10
0·2	2418	5·00	56·60	38·41	1·06	2·76
0·3	2304	6·92	57·60	35·47	1·00	2·82
0·4	2200	8·57	58·50	32·91	0·94	2·85
0·5	2106	10·00	59·25	30·72	0·86	2·78
0·7	1939	12·35	60·54	27·11	0·67	2·47
0·9	1792	14·21	61·51	24·27	0·52	2·14
C. 40% Sauerstoff, 60% Stickstoff.						
0	2970	0·00	42·80	57·15	0·00	0·00
0·1	2838	3·63	44·36	51·95	1·32	2·54
0·2	2716	6·66	45·67	47·60	1·37	2·88
0·3	2603	9·23	46·75	43·95	1·62	3·68
0·4	2498	11·43	47·70	40·81	1·57	3·85
0·5	2400	13·33	48·53	38·10	1·48	3·89
0·6	2310	15·00	49·26	35·70	1·37	3·84
D. 60% Sauerstoff, 40% Stickstoff.						
0	3341	0·00	25·00	75·00	0·00	0·00
0·1	3218	5·46	26·36	68·19	1·81	2·66
0·2	3100	10·00	27·50	62·48	2·25	3·61
0·3	2985	13·85	28·46	57·68	2·40	4·16
0·4	2881	17·15	29·28	53·58	2·43	4·54
0·5	2781	20·00	30·00	50·00	2·37	4·73
0·6	2695	22·50	30·61	46·89	2·28	4·87
0·7	2605	24·71	31·19	44·12	2·15	4·89
0·8	2529	26·67	31·67	41·68	2·04	4·91
0·9	2448	28·41	32·12	39·47	1·89	4·79
1·1	2309	31·42	32·87	35·72	1·62	4·54
E. 70% Sauerstoff, 30% Stickstoff.						
0	3463	0·00	17·60	82·40	0·00	0·00
0·1	3357	6·36	18·73	74·90	1·86	2·48
0·2	3229	11·67	19·67	68·70	2·31	3·37
0·3	3117	16·15	20·46	63·40	2·51	3·96
0·4	3014	20·00	21·15	58·85	2·55	4·33

x	t^0	$\% O_2$	$\% N_2$	$\% CO_2$	$\% NO$ (maximal)	$10^2 \frac{NO}{CO_2}$ (maximal)
0·5	2917	23·34	21·73	54·92	2·54	4·63
0·6	2826	26·25	22·25	51·52	2·46	4·78
0·7	2741	28·82	22·70	48·48	2·36	4·87
0·8	2656	31·12	23·10	45·80	2·22	4·85
0·9	2585	33·18	23·49	43·37	2·10	4·84
1·1	2443	36·67	24·10	39·25	1·83	4·67

F.

80% Sauerstoff, 20% Stickstoff.

x	t^0	$\% O_2$	$\% N_2$	$\% CO_2$	$\% NO$ (maximal)	$10^2 \frac{NO}{CO_2}$ (maximal)
0	3562	0·00	11·00	88·89	0·00	0·00
0·1	3441	7·29	11·82	80·81	1·69	2·10
0·2	3327	13·33	12·50	74·08	2·15	2·90
0·3	3220	18·46	13·08	68·38	2·36	3·45
0·4	3119	22·86	13·57	63·49	2·43	3·83
0·5	3023	26·67	14·00	59·26	2·43	4·11
0·6	2933	30·00	14·38	55·56	2·38	4·29
0·7	2848	32·94	14·71	52·29	2·30	4·40
0·8	2767	35·56	15·00	49·38	2·20	4·46
0·9	2691	37·90	15·26	46·78	2·09	4·46
1·0	2618	40·00	15·50	44·45	1·97	4·44

Aus den Rechnungen unter D, E und F ziehen wir den Schluss, dass das Verhältnis NO/CO_2 bei Übergang von Lindeluft zu sauerstoffreicheren Mischungen noch etwas höhere Werte anzunehmen vermag. Doch ist der Zuwachs nicht beträchtlich. Steigt der Sauerstoffgehalt bis auf 80%, so berechnen sich für den Maximalwert des Verhältnisses NO/CO_2 Zahlen, die unter den Wert bei Zugrundlegung von Lindeluft fallen. Die Versuchsergebnisse lehren, dass die im Rauchgase gewonnenen Werte NO/CO_2 bei zunehmendem Sauerstoffgehalt ebenfalls erst steigen und dann wieder fallen. Dies trifft in der Tat zu, wie man an den folgenden Versuchszahlen erkennt.

Tabelle 5.

Die Flamme brannte in ein 1 cm weites Kupferrohr. Gasmischung 35% Stickstoff, 65% Sauerstoff. Überdruck 45 kg/qcm.

Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0·0544-n. ccm	$NO\%$	$CO_2\%$	O_2	$\frac{NO}{CO_2} \cdot 10^2$	Bemerkungen
18	3·15	0·76	64·6	10·1	1·17	Flamme mittel
30	4·85	1·17	51·2	22·9	2·29	„ ein klein wenig grösser
45	6·02	1·43	35·6	—	4·02	„ noch ein wenig grösser
45	5·22	1·27	50·4	22·0	2·52	„ mittelgross

Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0·0544-n. ccm	NO %	CO_2 %	O_2	$\frac{NO}{CO_2} \cdot 10^2$	Bemerkungen
45	4·71	1·14	56·9	17·6	2·01	Flamme grösser
45	3·54	0·84	63·3	10·7	1·33	„ noch grösser
45	5·69	1·38	31·9	38·8	4·33	„ ziemlich gross
80	5·10	1·23	23·2	43·6	5·33	„ „ „
100	3·92	0·93	17·8	50·6	5·22	„ „ „

Tabelle 6.

Apparat wie Tabelle 5. Gasmischung 18·5% Stickstoff, 81·5% Sauerstoff. Überdruck 46 kg/qcm.

Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0·0544-norm. ccm.	NO %	CO_2 %	O_2	$\frac{NO}{CO_2} \cdot 10^2$
30	4·27	1·02	45·1	39·4	2·27
58	4·03	0·97	25·9	57·7	3·74
76	3·04	0·70	17·4	65·6	4·03
117	1·97	0·47	11·1	70·8	4·24
190	1·33	0·32	7·3	73·8	4·40
27	4·44	1·06	50·9	34·4	2·09
46	4·83	1·16	39·8	44·9	2·92
87	4·72	1·08	27·7	55·2	3·90

Die Werte für Kohlensäure und Sauerstoff, welche in diesen beiden Tabellen angeführt sind, wurden nach dem Verfahren der technischen Gasanalyse mittels der Buntebürette bestimmt und mögen mehrere $^1/_{10}$% Fehler enthalten. Dass keine gröblichen Fehler vorhanden sind, bemerkt man, wenn man durch Addition des halben Kohlensäuregehaltes zum Sauerstoffgehalt den ursprünglichen Sauerstoff ableitet und dessen Verhältnis zum Stickstoff, d. h. zum Gasrest ($100 - \% CO_2 - \% O_2 - \% NO$) mit dem jeweils am Kopf der Tabelle angegebenen Zusammensetzungsverhältnis der Mischung vergleicht.

Vergleichen wir die Ergebnisse mit denen, welche bei Verwendung von Lindeluft erreicht wurden, so erkennen wir dasselbe Verhältnis der gefundenen Werte NO/CO_2 zu dem berechneten Maximum NO/CO_2 und einen gleichartigen Einfluss der abnehmenden Strömungsgeschwindigkeit, bzw. des zunehmenden Kohlensäuregehaltes. Wir haben also Grund zu der Vorstellung, dass eine vollkommene Analogie besteht.

Bei der Verwendung von Sauerstoff-Stickstoffmischungen, welche ärmer an Sauerstoff sind als die Lindeluft, dürfen wir nach den Rechnungen unter A, B und C wesentlich erheblichere Änderungen voraussehen. Die Erfahrung bestätigt diese Voraussicht.

Tabelle 7.

Apparat wie Tabelle 5. Gasmischung 64·0% Stickstoff, 36·0% Sauerstoff. Überdruck 45 kg/qcm.

Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0·0544-norm. ccm.	NO%	CO_2%	O_2%	$\frac{NO}{CO_2}\cdot 10^2$
50	2·80	0·65	18·9	22·8	3·44
70	2·17	0·53	13·6	26·6	3·90
115	1·40	0·34	8·7	30·0	3·91

Tabelle 8.

Apparat nach Fig. 1. Gasmischung: Luft. Überdruck 45 kg/qcm.

50	1·12	0·051	11·6	12·8	0·439
86	0·70	0·037	6·7	15·5	0·552
110	0·48	0·027	4·7	17·1	0·574

Wir entnehmen der Tabelle 7, dass bei einem Gehalte von 36% Sauerstoff für das Verhältnis NO/CO_2 noch ansehnliche Werte erreicht werden, wenngleich dieselben hinter den mit Lindeluft erzielbaren bereits recht deutlich zurückbleiben. Bei der Benutzung komprimierter Luft, welche bekanntlich 21% Sauerstoff und 79% Stickstoff enthält, wird hingegen, wie die mit besonderer Sorgfalt aufgenommene Tabelle 8 lehrt, der Stickoxydgehalt und mit ihm das Verhältnis NO/CO_2 sehr klein. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass bei der Verwendung von Luft die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes nicht mehr zureicht. Wie die unter A mitgeteilte Rechnung lehrt, sind wir bei Temperaturen, welche mehrere hundert Grade tiefer liegen als diejenigen, bei denen, wie wir früher sahen, die Stickoxydbildung in den mit sauerstoffreicherer Mischung gespeisten Flammen von statten geht. Indessen reicht dieser Umstand nicht aus, um uns das Ergebnis verständlich zu machen, wenn wir nicht einen besondern beschleunigenden Einfluss im Flammensaume annehmen. Denn wir erreichen immer noch ein Verhältnis NO/CO_2, welches dem unter A rechnerisch ermittelten Maximalwerte für beinahe 2200° entspricht ($0·1 > x > 0·0$), während wir doch anderseits konstatiert haben, dass bei Verwendung von Lindeluft das Gleichgewicht nach Ia schon bei 2400° stabilisiert ist. Eine Betrachtung, welche die elektrischen Eigenschaften des Verbrennungsgebietes ausser acht lässt, gerät in das Dilemma, dass entweder bei der Verwendung von Lindeluft das Gleichgewicht bis zu tieferen Temperaturen mitlaufen oder bei Verwendung von Luft nicht mehr für 2200° sich einstellen sollte.

§ 10. **Versuche mit Vorheizung.**

Die zuletzt angeführten Ergebnisse mit Luft legten den Wunsch nahe, den Einfluss kennen zu lernen, welchen eine Vorheizung auf die

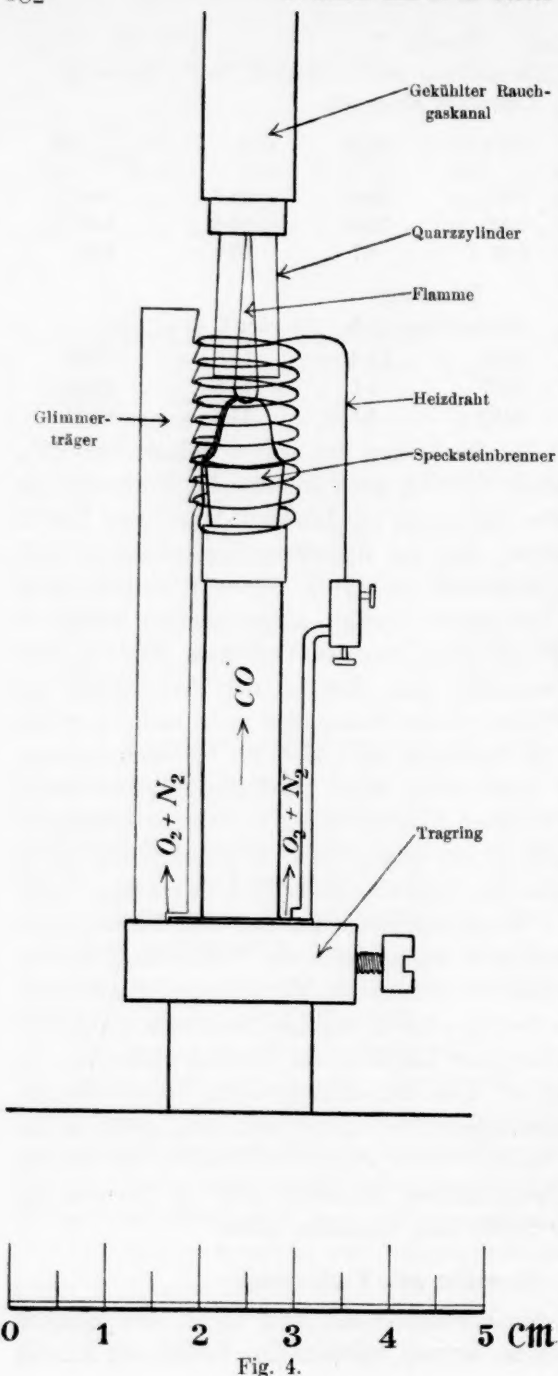


Fig. 4.

Bildung der nitrosen Produkte bei der Druckflamme übt. Die Vorheizung liess sich leicht dadurch erreichen, dass der Zünddraht anders ausgebildet wurde, als es früher beschrieben ist. Er wurde so gestaltet, dass er in einer Spirale um den Brenner, die Flamme um den untern Teil des Quarzzylinders herumlief. Durch einen Heizstrom konnte diese Spirale in Rotglut gehalten werden Die Fig. 4 kennzeichnet die Anordnung. Bei hoher Temperatur sinken die Spiralwindungen des 0,4 mm starken Drahtes indessen zusammen und es wurde darum ein kleiner Glimmerträger mit Zähnen konstruiert, welcher jede Spiralwindung an 3 um 120° auseinanderliegenden Stellen unterstützte. Bei Benutzung dieser Einrichtung konnte der Draht bis auf helle Gelbglut gebracht werden. Dabei zerstäubte der Platindraht erheblich, so dass ein Platinspiegel auf der Innenseite des Quarzzylinders entstand. Die Vorwärmung,

welche die zwischen den Windungen zur Flamme tretende Luft erfuhr, war sicherlich sehr wirksam, wurde doch bei Benutzung derselben durch die Wärmeübertragung der Druckluft die ganze grosse Masse der Bombe so warm, dass man sie kaum mehr anfassen konnte, während sie ohne Vorwärmung vollständig kalt blieb. Die Vorwärmung des Kohlenoxydes hat mit dem Umstande zu rechnen, dass dieses Gas bei mittlerer Temperatur leicht in Kohlendioxyd und Kohlenstoff auseinanderfällt. Bei der hier benutzten Versuchsanordnung trat dieser Zerfall nur in sehr geringem Umfange ein. Beim Auseinandernehmen des Apparates konnte eine sehr kleine Russabscheidung als Kennzeichen derselben am oberen Ende des Eisendrahtes wahrgenommen werden, welcher in dem Kohlenoxydzufuhrrohre verläuft und den Zünddraht aufnimmt. Es wurden 2 Versuchsreihen, die eine bei 9 Atm., die andre bei 17—18 Atm. mit Luft ausgeführt. Über die Ergebnisse geben die folgenden Tabellen Auskunft.

Tabelle 9.

Gasmischung: Luft. Überdruck 8 Atm.

Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0·0549 n. ccm	NO %	CO_2 %	O_2 %	$NO/CO_2 \cdot 10^2$	Glutfarbe des Heizdrahtes
17	4·37	0·20	30·4	2·0	0·65	rot
23	4·33	0·23	22·8	6·3	1·02	„
30	4·26	0·24	18·0	9·3	1·33	„
23	7·50	0·35	26·9	4·0	1·29	gelb
31	8·92	0·49	19·6	8·3	2·49	„
40	6·95	0·40	14·3	11·2	2·78	„

Tabelle 10.

Gasmischung: Luft. Überdruck 17 Atm. Glutfarbe des Drahtes gelb.

Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0·0549 n. ccm	NO %	CO_2 %	O_2 %	$NO/CO_2 \cdot 10^2$
31	9·27	0·44	17·8	8·8	2·47
39	7·68	0·43	13·8	11·0	3·12
31	8·80	0·41	14·4	10·8	2·88
39	5·75	0·32	10·2	13·4	3·12
49·5	4·32	0·25	8·2	14·6	3·07

Die Zahlen lassen erkennen, dass man bei starker Vorheizung das Doppelte der Stickoxydausbeute, bezogen auf Kohlensäure, erhält, die sich bei Verbrennung von Luft ohne Vorheizung nach Tabelle A theoretisch berechnen. Thermodynamisch betrachtet bedeutet dies die Verlegung der Reaktion auf eine Temperaturstufe, bei welcher die Konstante des Stickoxydgleichgewichtes doppelt so gross ist. Nach der Nernstschen Formel für die Reaktionsisochore des Stickoxydgleichge-

wichtes heisst dies im vorliegenden Falle eine Verlegung um 350° nach aufwärts. Nach der Anordnung des Versuches und der beschriebenen Glutfarbe des Drahtes erschien glaubhaft, dass die Vorheizung in Wirklichkeit einen noch wesentlich stärkeren Effekt auf die Temperatur übte. Wurde die Flamme abgestellt, während der Heizdraht in voller Glut erhalten wurde, so hörte die Stickoxydbildung praktisch auf. Die Entstehung merklicher Gehalte an Stickoxyd an einem glühenden Körper verlangt, dass derselbe heisser gehalten wird[1]). Wir haben uns davon überzeugt, indem wir Nernststifte mit vertikaler Längsachse über unsrer Brennermündung anbrachten, den Stift jeweilig durch unsre Kohlenoxydflamme anheizten und diese ausdrehten, wenn der Stift unter der Wirkung der angelegten Spannung und der Heizung durch die Flamme anging. Der Stift glühte dann in dem Quarzzylinder in derselben Position, die sonst von der Flamme eingenommen wurde. Bei 26 Atm. und 13 Liter/Stunde Luftgeschwindigkeit wurden 0·68°/₀ NO im Abgas erhalten, wenn der Stift fast bis zum Durchschmelzen (1·5 Amp., bei 1·6 Amp. schmolz er durch) belastet wurde. Aber bei $^2/_3$ dieser Strombelastung war unter sonst gleichen Verhältnissen die Stickoxydbildung sehr klein, während der Stift noch immer viel heisser war als unser Heizdraht. Mit 20 Atm. Druck und 22 Liter/Std. Luftgeschwindigkeit wurde bei 0·9 Amp. eine helle normale Weissglut des Stiftes ohne nennenswerte Stickoxydbildung beobachtet. Die Veränderung, welche die Strahlung der Flamme durch die Vorheizung erfährt, lässt sich nicht gut beurteilen, da das Auge durch das Glühen der Platindrahtschleife geblendet und dadurch in der Beurteilung der Flammenfarbe unsicher wird. Auch stört bei der starken Vorheizung die Trübung des Quarzzylinders durch das zerstäubte Platin. Hervorzuheben ist der Umstand, dass die grosse Steigerung der Stickoxydausbeute und Konzentration erreicht wird, obwohl die Abkühlungsgeschwindigkeit geringer wird. Denn indem die letzte Spiralwindung den Zylinder selbst umgibt, bewirkt sie jedenfalls, dass dieser in seiner ganzen Masse heisser wird. Bei diesem Sachverhalt war es von Interesse, die Vorheizungsversuche mit einer sauerstoffreicheren Mischung zu wiederholen, um festzustellen, ob auch hier die Stickoxydausbeute der unvollkommeneren Abschreckung ungeachtet, bei Vorheizung wächst. Die mit Lindeluft unter Vorheizung angestellten Versuche sind in der Tabelle 11 zusammengestellt. In den drei Versuchsgruppen, welche diese Tabelle vereinigt, bewirken Unterschiede in der Flammengrösse und dem Konsum an Kohlenoxyd, dass die Stickoxydgehalte nicht vollkommen gleichförmig sind, aber mit grosser Deutlichkeit tritt hervor, dass das

[1]) Vgl. die Versuche von Rossi, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, **504** (1905).

Stickoxydausbringen erheblich über den Betrag hinaus gesteigert wird, welcher bei unvorgeheizten Gasen erzielt wird.

Tabelle 11.

Gasmischung: annähernd hälftige Mischung von Sauerstoff und Stickstoff. Überdruck 16 kg/qcm. Glutfarbe des Vorheizdrahtes gelb.

Versuchsgruppe	Geschw. l/Std. unred.	$Ba(HO)_2$ 0·0549 n. ccm	NO %	CO_2 %	O_2 %	$NO/CO_2 \cdot 10^2$
1	28	18·4	0·86	15.1	38·7	5·71
	39	10·9	0·63	10·1	42·1	6·28
2	31	12·7	0·70	17·4	37·3	4·05
	44	10·35	0·60	11·9	40·8	5·04
	58	10·0	0·47	7·5	44·3	6·20
3	56	11·6	0·53	9·0	43·3	5·85
	66	7·25	0·42	6·9	44·9	6·16
	77	7·7	0·43	6·9	44·7	6·20

Absolut genommen erscheint die Ausbeute an nitrosen Produkten, die bei diesen Experimenten höher ist, als bei allen andern im Zusammenhange dieser Untersuchung ausgeführten, recht beträchtlich. Bedeutet sie doch, dass 1 Mol Salpetersäure auf nur 16 Mole Kohlensäure erhalten werden kann.

Es bleibt übrig, die Ergebnisse von Versuchen anzuführen, bei welchen die Wirkung der Vorheizung auf eine Flamme festgestellt wurde, welche unter gewöhnlichem Drucke brannte. Für diese Versuche wurde ein Verbrennungsrohr aus Jenaer Glas oder ein Steinzeugrohr verwendet. Das Verbrennungsrohr aus Jenaer Glas war 15 cm lang und hatte 2 cm innere Weite. Es wurde mit einer dünnen Lage von Asbestpapier umgeben, und auf dieses wurde Nickeldraht von 1 mm Stärke längs der halben Länge ziemlich eng aufgewickelt. Dann wurde eine mehrere cm starke Wärmeschutzlage von Asbest herumgegeben. Dieses Rohr wurde vertikal aufgestellt, so dass der bewickelte Teil der untere war. Das Rohr war oben und unten mit Gummistopfen verschlossen, in deren unmittelbarer Nachbarschaft wasserdurchflossene Kühlschlangen zum Schutze der Pfropfen angeordnet wurden. In das Rohr war ein Thermoelement verschiebbar eingeführt, dessen Lötstelle sich in der Nähe der Flamme befand. Durch den unteren Stopfen reichte bis in die Mitte des Rohres ein Porzellanrohr, welches das Kohlenoxyd zuführte, während ein dicht unter dem Stopfen endendes zweites Zuführungsrohr die bei diesen Versuchen verwendete annähernd hälftige Mischung von Sauerstoff und Stickstoff einführte. Die Flamme

brannte aus dem 2,2 mm weiten Porzellanrohr direkt heraus; eine Aussparung in der Wärmeschutzhülle erlaubte die Flamme von aussen zu beobachten. Ihre Spitze schlug in ein 9 mm weites durch den oberen Stopfen eingeführtes Porzellanrohr, welches die Rauchgase abführte. Das Steinzeugrohr hatte nahezu gleiche Abmessungen und war ebenso eingerichtet, nur waren einige Windungen der Wicklung mit wesentlich grösserer Steigung auch auf die obere Hälfte des Rohres aufgewickelt. Zur Beobachtung war eine Öffnung in das Steinzeugrohr an der Stelle, an welcher innen die Flamme brannte, gebohrt, die mit einem Quarzfenster verschlossen war. Das Quarzfenster war mit Wasserglas und Kieselsäure aufgekittet. Es hielt sehr schwer, diese Kittung befriedigend herzustellen. An Stelle des Porzellanabführungsrohres wurde in manchen Versuchen ein wassergekühltes Messingrohr verwendet. Wir beschränken uns auf die Mitteilung derjenigen Versuchsgruppe, bei welcher die höchste Ausbeute an nitrosen Produkten erreicht wurde. Es sind sowohl die mit dem Porzellanabführungsrohre als die mit dem wassergekühlten Messingrohre erreichten Zahlen (Tabelle 12) angegeben.

Die Versuche werden deutlich machen, wie gering die Wirkung einer Temperatursteigerung ist, wenn sie nicht mit einer Drucksteige-

Tabelle 12.

Gasmischung: annähernd hälftiges Gemisch von N_2 und O_2, gewöhnlicher Druck. Das Thermoelement ergab im Gase dicht unter der Brennermündung und tiefer stets sehr nahezu 800°.

Geschw. l/Std. unred.	$Ba(OH)_2$ 0·0549 n. ccm	NO%	CO_2%	O_2%	$NO/CO_2 \cdot 10^2$	Abnahme
21	6·70	0·37	39·1	21·2	0·94	mit Porzellanrohr
34	4·25	0·24	20·5	35·1	1·18	„ „
49	3·23	0·14	13·3	40·6	1·08	„ „
22	5·92	0·32	39·0	20·5	0·83	mit gekühltem Messingrohr
34	4·62	0·26	22·3	33·4	1·18	„ gekühltem Messingrohr
49	3·12	0·14	14·5	39·3	0·96	„ gekühltem Messingrohr

rung verknüpft wird. Denn wir sehen, dass eine Vorheizung um 800° noch nicht imstande ist, die Wirkung einer Drucksteigerung von 1 Atm. auf 5 Atm. zu vertreten. Bei dem Vergleiche der Daten der Tabelle 12 mit den unter 4 kg Druck gesammelten Beobachtungen, die in der Tabelle 3 zu finden sind, und mit den unter gewöhnlichem Druck erzielten Ergebnissen, die in Tabelle 4 zu finden sind, darf man nicht ausser Acht lassen, dass die in Tabelle 12 vereinigten Resultate bei

einer ziemlich hohen Strömungsgeschwindigkeit gewonnen werden konnten, weil bei der erheblichen Vorheizung die Kohlenoxydflamme schwer von der glühenden Mündung des Porzellanrohres abgerissen wurde. Die Vergleichsdaten der Tabelle 3 und 4 sind hingegen bei relativ viel geringerer Geschwindigkeit gewonnen, wie man am besten beurteilt, wenn man die Kohlensäuregehalte ins Auge fasst. Bei sehr hohem Kohlensäuregehalte wird das Ausbringen an nitrosen Produkten aber, wie in § 7 erläutert worden ist, stets schlecht. Die in Tabelle 12 vereinigten Versuche erscheinen aus diesem Grunde im Vergleich zu den Werten der Tabelle 3 und 4 hinsichtlich des Ausbringens an nitrosen Produkten zu günstig. Auch haben wir, wie schon erwähnt wurde, in der Tabelle 12 nur diejenigen Versuche angeführt, welche uns die beste Ausbeute geliefert haben.

§ 11. **Zusammenfassung.**

In der vorstehenden Mitteilung wird die Entstehung nitroser Produkte bei der Verbrennung des Kohlenoxydes behandelt. Es wird gezeigt, dass bei gewöhnlichem Druck auch dann nur kleine Mengen entstehen, wenn man die Flammentemperatur durch die Verwendung eines hälftigen Gemisches von Stickstoff und Sauerstoff an Stelle von Luft und durch eine Vorheizung der Gase auf 800° nach Kräften hinauftreibt. Sehr viel grössere Ausbeuten an nitrosen Produkten erreicht man mit derselben Sauerstoff-Stickstoffmischung, bezogen auf die gleichzeitig entstehende Kohlensäure, wenn man den Druck bei der Verbrennung auf mehr als 5 Atm. erhöht. Ohne Vorheizung sind mit einem hälftigen Gemische von Stickstoff und Sauerstoff bei der Druckverbrennung nitrose Produkte in einem Betrag zu erhalten, der 4 bis 5 Molen Salpetersäure auf 100 Mole Kohlensäure entspricht. Durch Zuhilfenahme einer Vorheizung kann man auf 6 Mole gelangen. Luft liefert auch bei der Druckverbrennung nur kleine Ausbeuten, wenn man ohne Vorheizung arbeitet. Bei Anwendung von Vorheizung aber hält es nicht schwer, bis auf 3 Mole Salpetersäure für 100 Mole Kohlensäure zu kommen.

Vom Standpunkte der Theorie bietet der in diesem Ergebnis gelegene Nachweis Interesse, dass eine Drucksteigerung ausserordentlich viel wirksamer ist wie eine starke Erhöhung der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist also sicherlich in dem hier in Betracht kommenden Gebiete, welches über 2000° liegt, ungemein klein. Die Ausbeuten lassen sich theoretisch unter der Annahme berechnen, dass lediglich Stickoxyd, entsprechend dem ther-

mischen Gleichgewicht, bei der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff unter der Wirkung der hohen Temperatur entsteht, und dass der in der Nähe von 2400° eingestellte grösste Stickoxydgehalt bei der Abkühlung nicht weiter verändert wird. Die beobachteten Ausbeuten erscheinen beim Vergleiche mit der theoretischen Rechnung recht hoch, aber die Rechnung ist von Unsicherheiten nicht frei, so dass man den Schluss auf eine das thermische Gleichgewicht überschreitende Bildung von nitrosen Produkten nicht zureichend begründen kann. Dagegen erscheinen die Sondereigenschaften der Flamme für die Bildungsgeschwindigkeit der nitrosen Produkte eine bedeutsame Rolle zu spielen. Über die bekannten Einflüsse der Massenwirkung und der Temperatur lagert sich, nach den Versuchen zu schliessen, ein katalytischer Effekt über, welcher zu einer rascheren Stickoxydbildung im Reaktionsgebiete, d. h. im Flammensaume führt. Die an dieser Stelle bestehende Ionisation sehen wir als Ursache der katalytischen Wirkung an. Die beschleunigte Einstellung des Stickoxydgleichgewichtes in den hier untersuchten Kohlenoxydflammen zählen wir mit der beschleunigten Einstellung des Wassergasgleichgewichtes in der Bunsenflamme in die gleiche Kategorie von Reaktionen, welche durch Vermittlung der Gasionen zu rascherem Ablauf gebracht werden.

Stickoxyd bildet sich aus Stickstoff und Sauerstoff im Lichtbogen und Funken, bei Verbrennungsprozessen und an weiss glühenden festen Flächen. In diesen drei Fällen besteht zugleich hohe Temperatur und starke Ionisation. Eine Betrachtung, welche nur die hohe Temperatur und ihren thermodynamischen Einfluss auf den Vorgang berücksichtigt, scheint in allen drei Fällen zu genügen, um die erreichbare Konzentration wenigsten bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck abzuleiten. Eine Betrachtung, welche die elektrische Seite betont, verhilft anderseits zum Verständnis des Erfolges im Glimmstrom (Warburg und Leithäuser loc. cit.) und im gekühlten Minderdruckbogen (Haber und Koenig loc. cit.). Nach der rein thermischen Auffassung hängt die Stabilisierung eines hohen Gehaltes an einer rapiden Abschreckung. Dieser Gesichtspunkt ist weder mit den Erfahrungen der Lichtbogenarbeit im grossen, noch mit unsern Beobachtungen an der Druckflamme gut zu vereinigen, denn in beiden Fällen erweisst sich Vorheizung, welche die Abschreckung erschwert, als förderlich. Nach unsrer Auffassung hängt die Stabilisierung zum erheblichen Teil an der Abnahme der Ionisation. Es liegen Andeutungen vor, dass auch bei andern Gasreaktionen bei sehr hoher Temperatur die elektrische Betrachtungsweise zu neuen Ergebnissen leitet.

Conductivity and viscosity of dilute solutions of lithium nitrate and cadmium iodide in binary and ternary mixtures of acetone with methyl alcohol, ethyl alcohol and water.

By

Harry C. Jones and Edward G. Mahin.

(Ninth Communication)

(With 16 figures in the text.)

The work of Jones with Lindsay[1]), Carroll[2]), Bingham[3]), McMaster[4]) and Veazey[5]), bearing upon the relations existing between conductivity and viscosity of solutions of electrolytes in mixed solvents, has shown that, with a large number of compounds, in binary mixtures of methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone and water, the curves representing fluidity (the reciprocal of viscosity) and molecular conductivity have approximately the same form, whether the curves correspond with the rule of mixtures, or pass through maxima or minima as the composition of the solvent mixture is changed. The investigations had to do with about twelve different electrolytes, and measurements were made at 0° and 25°.

The relations existing between conductivity and viscosity have been the subjects of investigation by many others.

G. Wiedemann[6]) showed that the conductivity of copper sulphate in water varies inversely as the coefficient of viscosity, and directly as the concentration.

Stephan[7]) expressed his view that each ion of a dissolved electrolyte carries with it an atmosphere of the solvent molecules, so that the

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902); Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 129 (1906).

[2]) Amer. Chem. Journ. **32**, 521 (1904); Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 129 (1906).

[3]) Amer. Chem. Journ. **34**, 481 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 193 (1907).

[4]) Amer. Chem. Journ. **36**, 325 (1906); Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 257 (1907).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 641 (1908); **62**, 44 (1908).

[6]) Pogg. Ann. **99**, 229 (1856).

[7]) Wied. Ann. **17**, 673 (1882).

resistance to the movement of the ion during the passage of an electric current is, in each case, due to friction of solvent molecules with each other. He concluded that, in alcohol-water mixtures, the conductivity at great dilutions is to be obtained by multiplication of the conductivity in water by a factor which depends only upon the percentage of alcohol, and not upon the nature of the electrolyte; also that molecular conductivity is proportional to fluidity until the proportion of alcohol becomes greater than about 50 per cent., when the conductivity is less than would be expected.

Grossmann[1]) concluded that the product of the molecular conductivity of a given electrolyte with the viscosity of its solutions, is constant and is independent of temperature.

Arrhenius[2]) noted the dependence of conductivity upon fluidity, but showed that the nature of the electrolyte must also condition the conductivity in dilute solutions, since otherwise all completely dissociated electrolytes would have the same molecular conductivity in a given solvent.

Völlmer[3]) showed that, with a large number of electrolytes, the temperature coefficients of conductivity and of fluidity are identical.

Cohen[4]) studied conductivities in mixtures of water and alcohol, and decided that, for a given electrolyte in a given solvent mixture, the molecular conductivity bears a constant ratio to that for the same concentration of the electrolyte in water; the constant being independent of the concentration. This holds also for molecular conductivity at infinite dilution. This conclusion is similar to that reached by Stephan.

Sutherland[5]) stated that the degree of dissociation of a dissolved electrolyte is related to both conductivity and viscosity, thus:

$$\alpha_v = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot \frac{\eta}{\eta_\infty}.$$

Walden[6]) determined the viscosity and maximum molecular conductivity of tetraethyl ammonium iodide in water, as well as in about thirty different organic solvents, and showed that, at both 0° and 25°, the product of viscosity coefficient and maximum molecular conductivity is constant, and that the value of the constant is the same for

---

1) Wied. Ann. **18**, 119 (1883).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 487 (1892).
3) Wied. Ann. **52**, 328 (1894).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 1 (1898).
5) Phil. Mag. [6] **3**, 167 (1902).
6) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 207 (1906).

both temperatures and for all of the solvents examined, with the exceptions of water and glycol. The value for water was found to be 1·00, that for glycol 1·32 and the mean for all of the other solvents examined 0·700. He remarked that water and glycol seem to stand in distinct classes, as is the case with regard to many other properties. Having this relation in mind, he thought it possible to calculate the maximum molecular conductivity from the known constant and the viscosity coefficient. In the cases studied by Walden, he found the temperature coefficients of conductivity and of fluidity to be the same.

Arndt[1]) referred to the work of others upon this subject and stated that all of the results pointed to the rule that conductivity and viscosity vary inversely. He worked with fused mixtures of sodium metaphosphate and boron trioxide, and found this rule to hold above 900°.

In the work of Jones with Bingham[2]) and with McMaster[3]), certain exceptions to this general relation were found. Lithium bromide, lithium nitrate, cobalt chloride and calcium nitrate, in all solvent mixtures containing acetone as one of the components, gave molecular conductivity curves which differed from the fluidity curves in a striking manner. The conductivity values for pure acetone, and for those solvent mixtures containing a large proportion of acetone, were abnormally low, — so much so that when curves were drawn to represent, respectively, molecular conductivity and fluidity, for changing composition of the solvent mixtures, in some cases maxima appeared in the molecular conductivity curves for those solutions whose fluidity curves showed minima. Further examination of the conductivities in acetone showed that, instead of conforming with Ostwald's, or any other known dilution law, they first increased very slowly with dilution, and later quite rapidly.

Although these exceptions were overlooked by Arndt in his discussion, they seemed to us to be sufficient to destroy the force of any proposed law which correlates conductivity and viscosity, unless some explanation could be found for the anomalous behavior of solutions of these salts in acetone. This investigation was undertaken in order, if possible, to find the explanation. If, in general, solvents having a small viscosity coefficient should give solutions of high molecular conductivity with electrolytes which are largely dissociated in them, it is evident that solutions in acetone should exhibit much higher conductivity than solutions in ethyl alcohol, methyl alcohol or water, since the viscosity

---

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 809 (1907).

[2]) Loc. cit.

[3]) Loc. cit.

coefficient of acetone is much smaller than that of any of the other three solvents. The fact that the above named salts show abnormally low conductivities in acetone, thus points to the probability of a relatively small ionic concentration. If we consider first the way in which the conductivities increase with increasing dilution, it will be noticed that the first slow increase in molecular conductivity suggests the case of a dilute solution of a nearly completely dissociated salt, while the later rapid increase is what would occur if more of the salt were continually added. This is what might be expected if the salt in the more concentrated solutions were associated to a greater or less extent. This would result in a small initial concentration of single molecules, which, existing in equilibrium with the ionized portion, might themselves obey, at least approximately, one of the dilution laws. Association would become less as more of the solvent were added, resulting in an increase in the number of single molecules, and, subsequently, of ions in the solution.

In 1902 Jones[1]) showed that certain salts have abnormally high molecular weights in acetone solutions, although the same solutions conduct the electric current to a considerable extent. He pointed out the fact that this is not inconsistent with Arrhenius' theory of electrolytic dissociation, since it is quite conceivable that association and dissociation may occur in the same solution. It may be remarked that this is known to be the case, for instance, with many homogeneous liquids, such as water. The salts examined by Jones and found to have molecular weights above the normal were cadmium iodide and ammonium sulphocyanate, both of which Dutoit and Friderich[2]) had previously described as having normal molecular weights in acetone. If the above noted abnormal conductivities are to be explained by assuming association of the electrolyte, it should be possible, by attaining sufficiently great dilution, to break down these associated molecules into single molecules, and, subsequently, into ions; in which case the molecular conductivity might reach a value in accord with the rule which has been established in practically all other cases which have been tested, namely, that molecular conductivity is inversely proportional to viscosity. The curves representing molecular conductivity and fluidity, respectively, would then assume similar forms, minima in the one corresponding to minima in the other, etc.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **27, 16** (1902).
[2]) Bull. Soc. Chim. [3] **19, 334** (1898).

An effort has been made to determine the conductivities of the solutions in question at high dilutions, approaching the region of complete dissociation. We can, at present, see no reason why there should be any constant relation between molecular conductivity and viscosity in different solvents, until this point is reached, bearing in mind the widely differing degrees of dissociation existing in solutions of the same concentration in different solvents. In very dilute solutions the difference between the viscosity of the solution and that of the solvent is generally much less than the experimental error, hence we have directly compared our values for the conductivity of the solution with those for the viscosity of the solvent.

The questions for which we have sought the answer are, then, the following:

1. Will those salts that have, at ordinary concentrations, abnormally low values for molecular conductivity possess, when completely dissociated, values which are inversely proportional to the coefficient of viscosity?

2. If so, is the product of molecular conductivity and viscosity constant for mixed solvents and at different temperatures?

3. Is the value of the constant the same for different electrolytes?

4. Are the abnormal conductivities in acetone and mixtures of acetone with other solvents due to association of the salt?

Experimental.

The determination of conductivity in very dilute solutions is attended with considerable difficulty. Dutoit and Levier[1]), and Dutoit[2]), commenting upon the lack of agreement between conductivity values in acetone, as obtained by different investigators, attributed the differences chiefly to the use of platinized electrodes, to the action of light, and to the use of impure solvents. Cohen[3]) had already noticed that electrodes which are coated with platinum black cause changes in the solutions, resulting in fictitious conductivity values; and he supposed this to be due to catalytic action of the platinum black. Dutoit and Levier also showed that such electrodes gave rise to errors, through adsorption of the dissolved substance. They also observed that the action of light upon acetone solutions causes a decrease in the conductivity;

---

[1]) Journ. Chim. Phys. **3**, 435 (1905).

[2]) Z. f. Elektroch. **12**, 642 (1906).

[3]) Loc. cit.

this change being reversed if the solution is subsequently placed in the dark.

In working with very dilute solutions it becomes necessary, either to make comparatively large amounts of each solution by direct weighing of the electrolyte, or to obtain the highly dilute solution by successive additions of solvent to the more concentrated solutions. The first method becomes impracticable when using solvents which are relatively difficult to prepare in the pure state. The second method introduces the error due to the large number of volume measurements which are necessarily made. We have, however, followed the latter method, making each solution from the one next higher in concentration.

Apparatus.

In making conductivity measurements Kohlrausch's method was used, the Wheatstone bridge, induction coil, resistance coils and telephone being made by Leeds and Company, of Philadelphia. The resistance coils were guaranteed to be accurate to within 0·04 percent. For high resistances, two sets of coils were placed in series, giving a total available resistance of 42000 ohms. The bridge wire was calibrated by the method of Strouhal and Barus[1]). For compensating the electrostatic capacity of the conductivity cells when measuring high resistances, a condenser was used, consisting of two brass plates, sliding over each other and separated by a thin sheet of paraffined paper. The conductivity cells were those described by Jones and Bingham[2]), and the resistance capacity was determined by the use of 0·02 normal and 0·002 normal potassium chloride solutions, 129·7, the value given by Ostwald[3]), being taken as the molecular conductivity of the 0·02 normal solution. The electrodes were platinized before using, by electrolysis of a dilute solution of platinum chloride in the cell, after which they were heated in the flame of a blast-lamp until whitened. After using a given solution, the cell was thoroughly washed out and allowed to stand filled with distilled water for at least a day; it was then dried by means of alcohol. We satisfied ourselves, by repeated tests, that this method of drying did not produce acid on the electrodes. Measurements were made at 0° and 25°. The thermometers were graduated in 0·2° intervals and were compared with a thermometer that was certified by the Reichsanstalt.

[1]) Wied. Ann. **10**, 326 (1880).
[2]) Amer. Chem. Journ. **34**, 493 (1905).
[3]) Lehrbuch, 2. Aufl., S. 732.

Viscosity measurements were made by means of a modified form of the Ostwald viscometer[1]). The modification has been described by Jones and Veazey[2]). Viscosity was calculated from the formula:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{ST}{S_0 T_0}$$

in which η is the viscosity coefficient for the fluid in question, η_0 is the viscosity coefficient for water at the temperature at which the experiment is being carried out, S is the specific gravity of the solvent or solution, T is the time of flow of the solvent or solution, S_0 is the specific gravity of water at the given temperature, and T_0 is the time of flow for water. Fluidity was calculated from the formula:

$$\text{Fluidity} = \Phi = \frac{1}{\eta} \cdot$$

The viscosity coefficients for water which were used in the calculations, are those taken from the researches of Thorpe and Roger[3]). Specific gravities were determined by the use of the picnometer described by Jones and Veazey. The viscometers and picnometers were made for us by Eimer and Amend of New York.

Burettes and graduated flasks were calibrated by direct weighing of distilled water, on the basis of the true liter, and corrected to use at 20°. Pipettes were not used in any part of the work.

Solvents.

Water was purified by the method of Jones and Mackay[4]), ordinary distilled water being twice redistilled from chromic acid and once from barium hydroxide. The stills and bottles were protected from the entrance of carbon dioxide by a tube of soda lime. The average specific conductivity of the purified water was $1{\cdot}2 \times 10^{-6}$ at 0°.

Methyl alcohol was prepared by boiling over lime and subsequent distillation into a bottle containing fresh lime, where it was allowed to stand for several weeks. It was redistilled immediately before using, and its average specific conductivity was 1×10^{-6} at 0°.

Ethyl alcohol was prepared in the same manner as methyl alcohol. The average specific conductivity at 0° was 5×10^{-7}.

Acetone was allowed to stand for a month or more over fused

---

1) Physik.-chemische Messungen, 2. Aufl. S. 259.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 641 (1908).

3) Phil. Trans. **185** (A), 307 (1894).

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 237 (1897).

calcium chloride, and was distilled immediately before using. Our experience with acetone was quite different from that of Dutoit[1]), in that we found that either acetone or solutions in acetone increased in conductivity very decidedly when exposed to sunlight or even fairly bright diffused light. After distillation, therefore, the acetone was kept in the dark except when being used. It is believed that any error due to impurities in the acetone has been small in most cases, since acetone was obtained having a specific conductivity as low as 0.57×10^{-7} reciprocal Siemens units at 0°, and 0.75×10^{-7} at 25°. Dutoit and Levier stated that Benz[2]) obtained acetone having a specific conductivity of 0.23×10^{-7} reciprocal Siemens units at 18°, this being the lowest of which we have found any record.

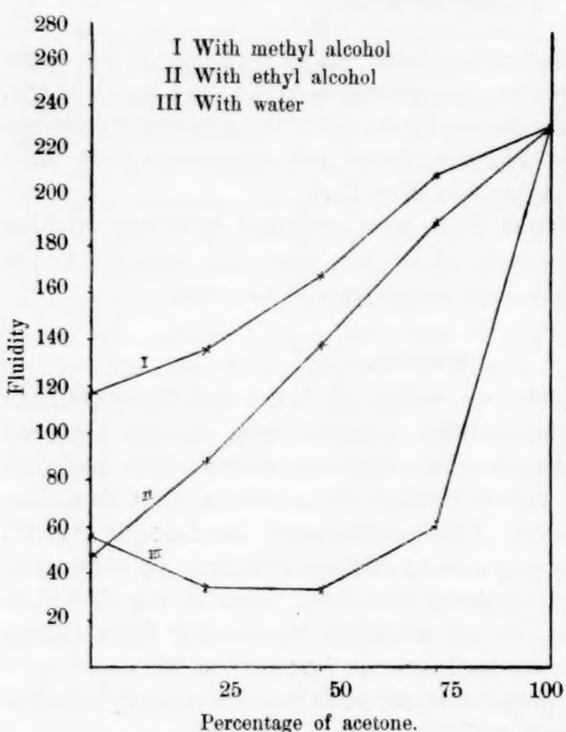


Fig. 1. Fluidity of acetone mixtures at 0°.

Solutions.

In all cases conductivity measurements were made with solutions from solvents which were distilled on the same or the preceding day. Solvents and solutions were kept in bottles of Jena glass. In mixing solvents and in making solutions, they were placed in a 20° bath for some time before diluting to the mark on the flask.

In designating mixed solvents, percentage by volume is understood.

An examination of the published viscosity data for mixed solvents will show that there are slight differences between the values given by different investigators,

[1]) Loc. cit.

[2]) Dissertation, Lausanne 1905.

although those given by any one person are generally consistent among themselves. It is probable that such discrepancies are caused chiefly by differences in the amount and kind of unavoidable impurities in the solvents. For this reason we have determined the viscosity of all of our solvents, and the data given in table 1 are those which have been obtained in this investigation. Figures 1 and 2 are drawn from these data.

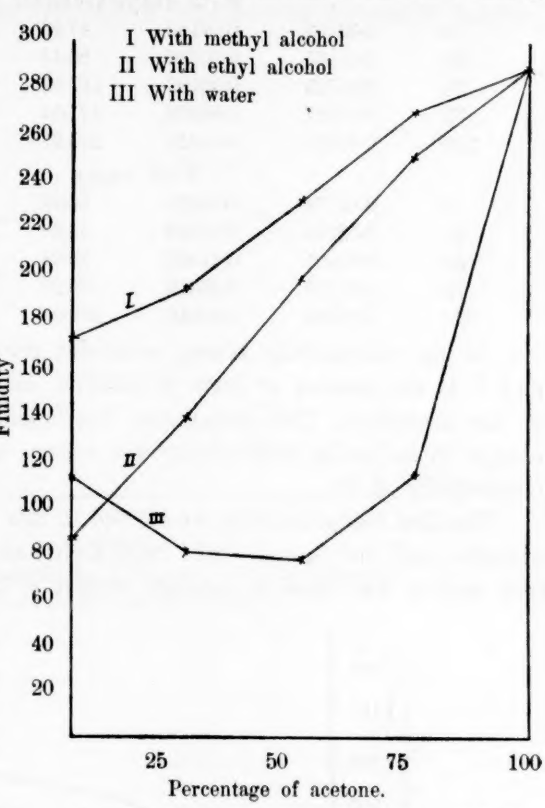


Fig. 2. Fluidity of acetone mixtures at 25°.

In table 1, the symbols have the following significance: $\eta 0^0$ is the coefficient of viscosity at 0^0, $\eta 25^0$ that at 25^0, $\Phi 0^0$ the fluidity at 0^0, and $\Phi 25^0$ that at 25^0. The temperature coefficient of fluidity is the change in fluidity per degree, divided by the fluidity at 0^0.

Table 1.

Viscosity and fluidity of acetone mixtures at 0° and 25°.

% Acetone	$\eta\, 0^0$	$\eta\, 25^0$	$\Phi\, 0^0$	$\Phi\, 25^0$	Temp. Coeff.
		With methyl alcohol.			
0	0·00857	0·00583	116·71	171·60	0·0176
25	0·00734	0·00517	136·22	193·24	0·0167
50	0·00596	0·00433	167·76	231·01	0·0151
75	0·00471	0·00370	212·29	270·12	0·0109
100	0·00429	0·00346	233·21	288·95	0·0096

% Acetone	η 0°	η 25°	Φ 0°	Φ 25°	Temp. Coeff.
		With ethyl alcohol.			
0	0·02103	0·01180	47·56	84·74	0·0313
25	0·01131	0·00726	88·43	137·77	0·0223
50	0·00725	0·00506	137·92	197·48	0·0173
75	0·00522	0·00398	191·54	251·29	0·0125
100	0·00429	0·00346	233·21	288·95	0·0096
		With water.			
0	0·01778	0·00891	56·24	112·30	0·0399
25	0·02908	0·01250	34·38	79·89	0·0529
50	0·03005	0·01305	33·28	76·63	0·0521
75	0·01659	0·00885	60·29	112·97	0·0349
100	0·00429	0·00346	233·21	288·95	0·0096

In the conductivity tables, molecular conductivities are indicated, and V is the number of liters of solution containing a gram-molecule of the electrolyte. The temperature coefficient of conductivity is the change in molecular conductivity per degree, divided by the molecular conductivity at 0°.

The first compound that we studied in this connection was lithium nitrate, and the sample used was Kahlbaum's preparation, which after testing was dried to constant weight at 150°.

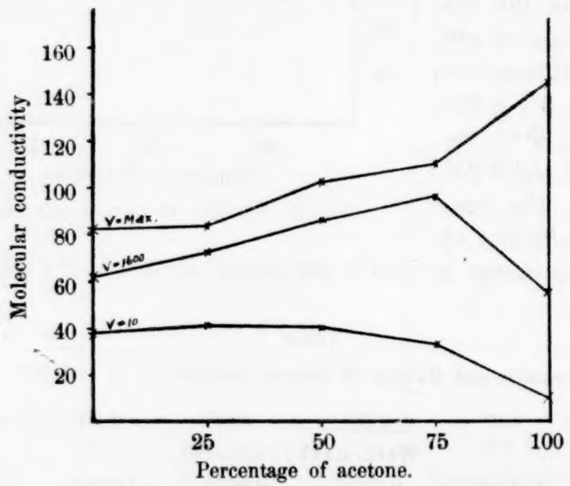


Fig. 3. Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and methyl alcohol at 0°.

The conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone with methyl alcohol, ethyl alcohol, and water, respectively, was determined by Jones and Bingham[1]), using solutions whose concentration varied

[1]) Loc. cit.

from $V = 10$ to $V = 1600$. The results are as already indicated, namely, that the form of the curves representing molecular conduc-

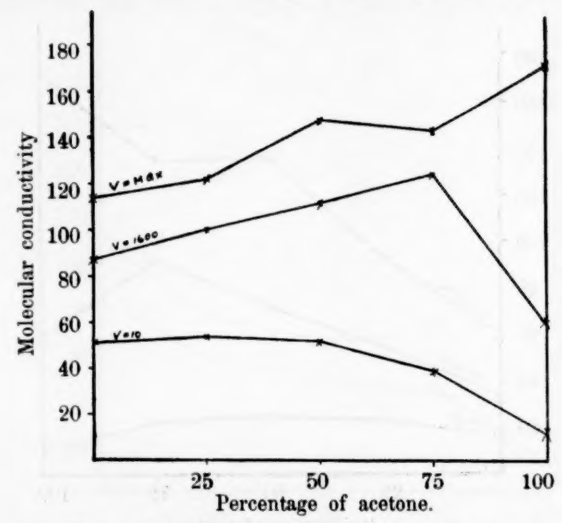


Fig. 4. Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and methyl alcohol at 25°.

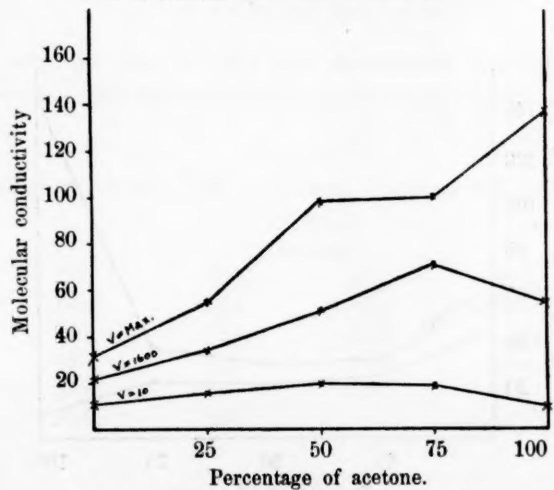


Fig. 5. Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and ethyl alcohol at 0°.

tivity for different percentages of acetone was different from that of the fluidity curves; in that conductivities in acetone were decidedly less than normal, and that no known dilution law would apply to the

more concentrated solutions. We have used the same solvents and mixtures of solvents, and have measured the conductivities at dilutions as

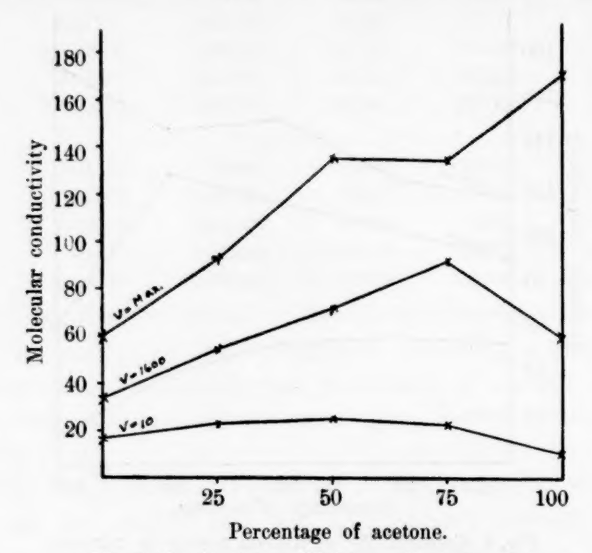


Fig. 6. Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and ethyl alcohol at 25°.

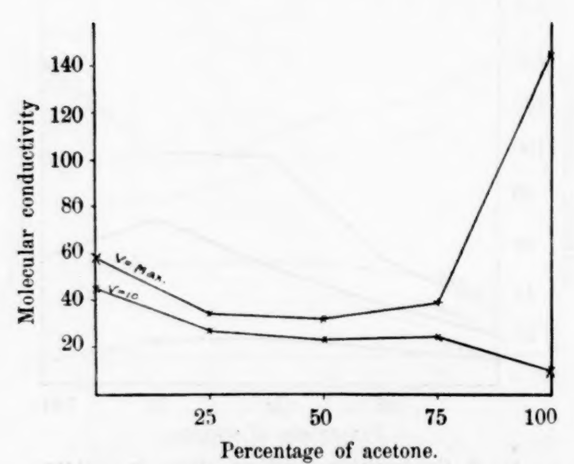


Fig. 7. Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and water at 0°.

high as was possible with any fair degree of accuracy, considering the conductivity of the solvent. The results are shown in tables 2 to 5 and

in figures 3 to 8, inclusive. In the figures, the curves for $V = 10$ and $V = 1600$ are drawn from the data of Jones and Bingham, and

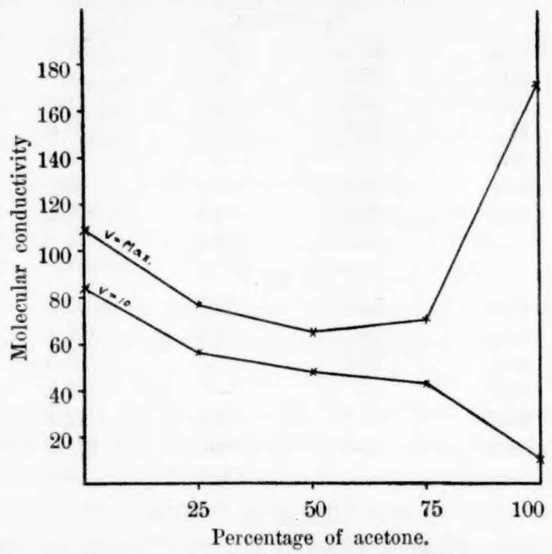


Fig. 8. Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and water at 25°.

are given here in order to show the abnormality produced by acetone as a solvent, and the striking change in the conductivity as the dilution increases.

Table 2.

Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and methyl alcohol.

At 0°.

V	0%	25%	50%	75%	100%
		% Acetone.			
2 500	63·4	69·6	87·0	96·8	61·0
5 000	66·1	71·8	91·5	101·5	76·9
10 000	68·1	78·8	99·4	103·5	94·1
30 000	81·6	84·3	103·0	110·9	—
50 000	83·0	83·8	—	—	129·8
100 000	—	—	—	—	146·5
			At 25°.		
2 500	88·6	97·2	122·7	124·5	65·9
5 000	92·5	100·1	132·5	131·1	85·7
10 000	94·3	107·9	144·0	133·7	105·1
30 000	113·2	121·5	138·0	142·6	—
50 000	114·0	114·5	—	—	153·6
100 000	—	—	—	—	171·8

Table 3.

Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and ethyl alcohol.

At 0°.

% Acetone.

V	0%	25%	50%	75%	100%
2 500	22·2	35·9	53·0	—	61·0
5 000	22·7	38·0	56·1	79·8	76·9
10 000	24·1	38·7	57·3	81·6	94·1
30 000	28·1	—	—	80·6	—
50 000	27·2	43·4	64·9	79·7	129·8
100 000	32·0	55·0	71·9	100·0	146·5
200 000	—	—	99·3	—	—
			At 25°.		
2 500	37·4	55·5	74·5	97·3	65·9
5 000	38·3	58·1	79·3	105·2	85·7
10 000	40·0	59·4	83·3	109·0	105·1
30 000	48·0	—	—	106·5	—
50 000	44·7?	68·5	93·4	112·8	153·6
100 000	60·1	93·0	105·1	135·4	171·8
200 000	—	—	136·1	—	—

Table 4.

Conductivity of lithium nitrate in mixtures of acetone and water.

At 0°.

% Acetone.

V	0%	25%	50%	75%	100%
2 500	56·9	34·1	29·9	37·2	61·0
5 000	58·4	34·2	31·4	37·6	76·9
10 000	58·5	33·5	31·8	38·7	94·1
50 000	—	—	—	—	129·8
100 000	—	—	—	—	146·5
			At 25°.		
2 500	104·6	73·4	61·6	66·7	65·9
5 000	108·3	74·7	64·4	69·3	85·7
10 000	108·7	76·3	64·8	69·6	105·1
50 000	—	—	—	—	153·6
100 000	—	—	—	—	171·8

Table 5.

Temperature coefficients of conductivity of lithium nitrate.

% Acetone.

V	0%	25%	50%	75%	100%
		In acetone and methyl alcohol.			
2 500	0·0159	0·0159	0·0164	0·0115	0·0032
5 000	0·0159	0·0157	0·0179	0·0116	0·0046
10 000	0·0153	0·0147	0·0182	0·0117	0·0047
30 000	0·0155	0·0176	0·0136	0·0114	—
50 000	0·0149	0·0146	—	—	0·0073
100 000	—	—	—	—	0·0070

V	0%	25%	50%	75%	100%
		In acetone and ethyl alcohol.			
2 500	0·0274	0·0218	0·0162	—	See above
5 000	0·0275	0·0212	0·0166	0·0127	„
10 000	0·0264	0·0205	0·0181	0·0134	„
30 000	0·0283	—	—	0·0128	„
50 000	0·0257	0·0231	0·0175	0·0161	„
100 000	0·0351	0·0276	0·0184	0·0142	„
		In acetone and water.			
2 500	0·0335	0·0461	0·0426	0·0317	See above
5 000	0·0342	0·0473	0·0420	0·0337	„
10 000	0·0343	0·0511	0·0415	0·0319	„

In the solutions in pure water and in pure acetone it would seem that complete dissociation has been very nearly attained. In water solution the value for μ_∞ at 18°, calculated from the law of Kohlrausch and by use of the constants for the ions of lithium nitrate as given by him[1]), is 95. The corresponding value, calculated from our highest conductivity at 0°, by use of the temperature coefficient, is 94. In the solutions other than in water and acetone complete dissociation has not been reached, but we have approached it closely enough that the properties of the completely dissociated solution may be predicted. The conductivity curves have assumed nearly the same form as the fluidity curves for the solvents.

In order to test the applicability of Ostwald's dilution law, the values of $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ have been calculated for the solutions of lithium nitrate in acetone, from all available data. In table 6 the values for μ_v from $V = 10$ to $V = 1600$, inclusive, are taken from the paper of Jones and Bingham. From this point the values are those which have been obtained in this investigation.

Table 6.

Ionization constant for lithium nitrate in acetone.

At 0°.				At 25°.			
V	$K \times 10^3$	V	$K \times 10^3$	V	$K \times 10^3$	V	$K \times 10^3$
10	0·541	1 600	0·168	10	0·670	1 600	0·130
50	0·235	2 500	0·120	50	0·195	2 500	0·096
100	0·198	5 000	0·117	100	0·156	5 000	0·098
200	0·186	10 000	0·116	200	0·134	10 000	0·096
400	0·165	50 000	0·145	400	0·115	50 000	0·147
800	0·179			800	0·126		

[1]) Sitzungsber. d. K. Preuss. Akad. d. Wiss. Math. Kl. 1904, 574 u. 582.

It will be seen that K becomes practically constant at $V = 200$, for solutions at both 0° and 25°; which would indicate that the highest value for μ_v, that obtained at $V = 100000$, is not far from the maximum molecular conductivity. The fact that K decreases rapidly at first, may be explained on the general ground that Ostwald's dilution law is not applicable to solutions of strong electrolytes, or upon the assumption of polymerization of the electrolyte. It will appear later that there is reason for the latter view.

In table 7 is given the calculated product of viscosity and molecular conductivity for all of the solutions. In these calculations we have used, in each case, the viscosity of the solvent, which is practically identical with that of the dilute solution, and have taken for μ_v the highest value which has been obtained in this work.

Table 7.

$\eta \cdot \mu_v$ for lithium nitrate in mixed solvents.

% Acetone	μ_v 0°	η 0°	$\eta \cdot \mu_v$	μ_v 25°	η 25°	$\eta \cdot \mu_v$
		In acetone and methyl alcohol.				
0	83	0·0086	0·69	114	0·0058	0·65
25	84	0·0073	0·61	122	0·0052	0·63
50	103	0·0060	0·62	144	0·0043	0·62
75	111	0·0047	0·52	143	0·0037	0·53
100	146	0·0043	0·63	172	0·0035	0·60
		In acetone and ethyl alcohol.				
0	32	0·0210	0·67	60	0·0118	0·71
25	55	0·0113	0·62	93	0·0073	0·71
50	100	0·0072	0·72	136	0·0051	0·69
75	100	0·0052	0·52	135	0·0040	0·54
100	146	0·0043	0·63	172	0·0035	0·60
		In acetone and water.				
0	58	0·0178	1·03	108	0·0089	0·96
25	34	0·0291	0·99	76	0·0125	0·95
50	32	0·0300	0·96	65	0·0131	0·85
75	39	0·0166	0·65	70	0·0088	0·62
100	146	0·0043	0·63	172	0·0035	0·60

The product of viscosity and molecular conductivity is seen to be nearly a constant, for mixtures of acetone with methyl alcohol and with ethyl alcohol. This constant is independent of temperature and its value is nearly 0·70, — the value found by Walden for tetraethyl ammonium iodide in a large number of organic solvents. For mixtures of acetone with water, the product varies between about 1·00, the value for water, and about 0·60, that for acetone. The product for water is

also shown to be the same as Walden's constant for water solutions. It is probable that, if complete dissociation could have been obtained in acetone, the product for this solution would have been found to be nearly 0·70, and that the product for mixtures of acetone and water would conform to the rule of mixtures. We have no explanation to offer for the fact that water differs so strikingly from the organic solvents, with respect to the numerical value of the product of maximum molecular conductivity and viscosity.

In order to test the assumption that the low conductivity shown by ordinary solutions of lithium nitrate in acetone is due to association of the salt, the molecular weight of lithium nitrate in acetone was de-

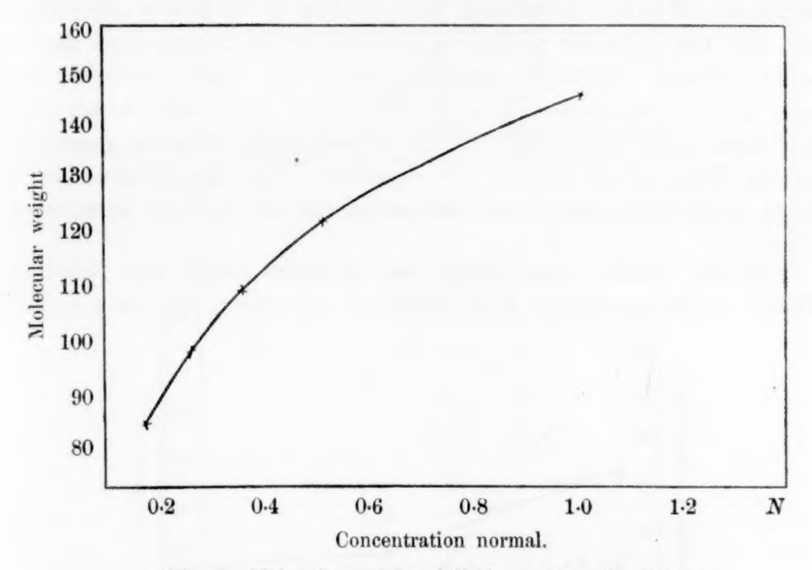


Fig. 9. Molecular weight of lithium nitrate in acetone.

termined by the boiling-point method. The apparatus used was the apparatus designed by Jones[1]), the thermometer being the Beckmann instrument, graduated to 0·01°. The boiling-point constant for acetone was taken as 17·25, which is that found in a redetermination by Jones[2]). The usual corrections were made for changes in barometric pressure. The results are shown in table 8, and the molecular weights are plotted against concentrations in figure 9.

[1]) Amer. Chem. Journ. **19,** 581 (1897); Zeitschr. f. physik. Chemie **31,** 119 (1899).
[2]) Amer. Chem. Journ. **27,** 16 (1902).

Table 8.

Molecular weight of lithium nitrate in acetone.

Acetone grams	$LiNO_3$ grams	Concentration normal	*B. P. Rise* degrees	Molecular weight
58·07	0·3625	0·09	0·130°	83·1
52·74	0·7076	0·19	0·233	99·3
49·99	1·0640	0·30	0·326	112·6
46·30	2·2033	0·48	0·451	127·1
54·35	3·9229	1·05	0·805	154·7

The normal molecular weight of lithium nitrate is 69·07. The fact that, even in the most dilute solution which could be used with accuracy (0·09 N), the molecular weight is greater than this number is significant. If it be remembered that a portion of the salt is also ionized, and that the molecular weight as obtained by the boiling-point method is the average weight of associated molecules, single molecules and ions, existing simultaneously in the solution, it will readily be surmised that there must be a certain degree of association at much greater dilutions. This would explain the departure from the dilution law in those solutions in which the association has not entirely disappeared.

It has already been stated that cadmium iodide was found by Jones to be associated when dissolved in acetone. We have studied

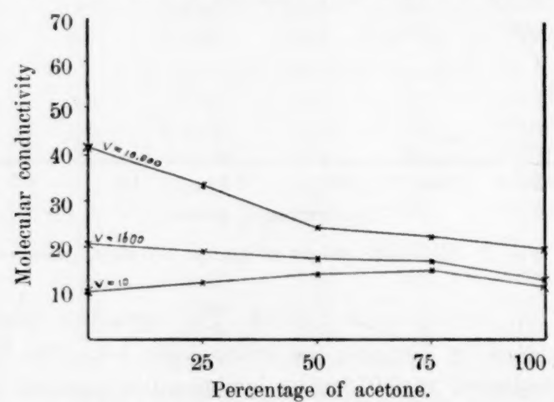


Fig. 10. Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and methyl alcohol at 0°.

the conductivity of cadmium iodide in acetone and in binary mixtures containing acetone, in order to determine whether such solutions are analogous to those of lithium nitrate, as they should be if the proposed explanation of the peculiar behavior of the latter is correct. The results

of the conductivity measurements are shown in tables 9 to 17, and in figures 10 to 15, inclusive.

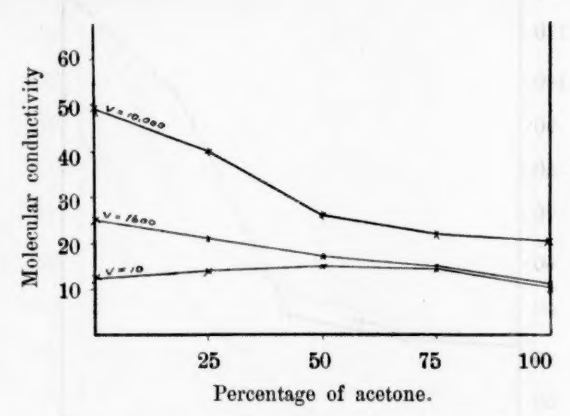


Fig. 11. Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and methyl alcohol at 25°.

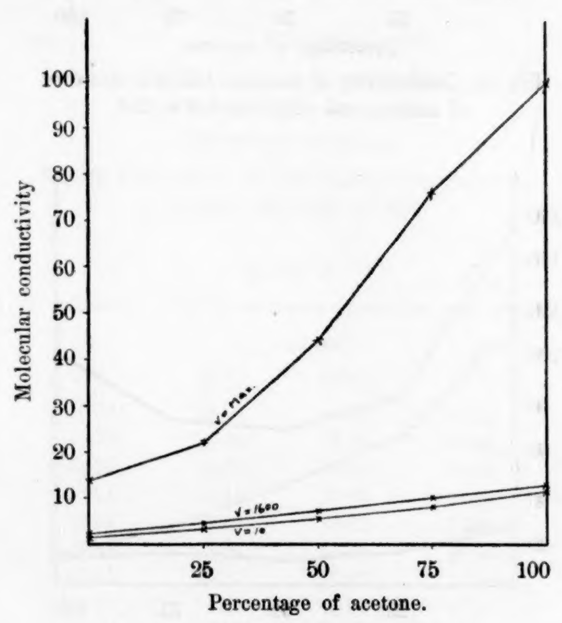


Fig. 12. Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and ethyl alcohol at 0°.

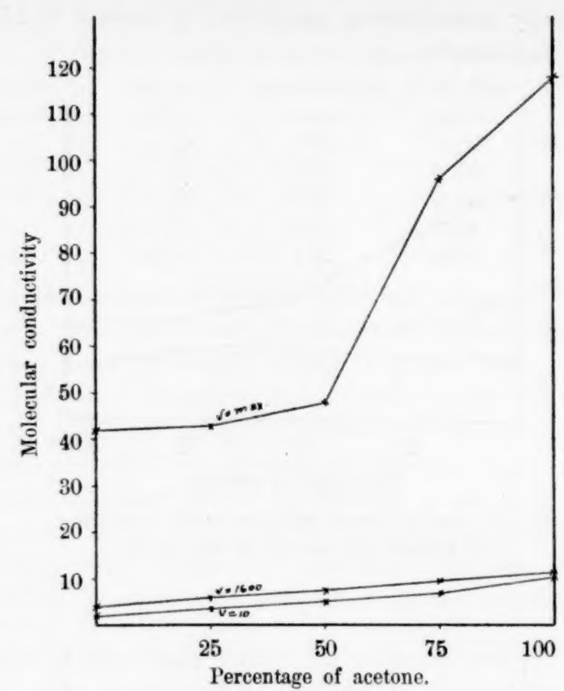


Fig. 13. Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and ethyl alcohol at 25°.

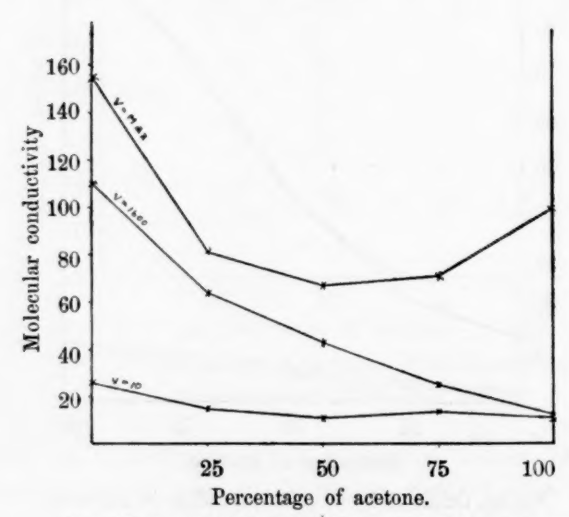


Fig. 14. Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and water at 0°.

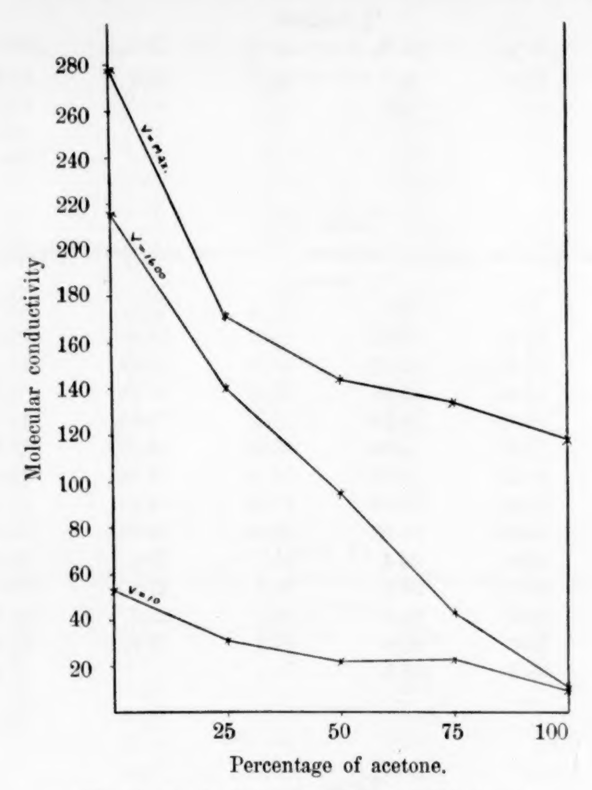


Fig. 15. Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and water at 25°.

Table 9.

Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and methyl alcohol at 0°.

	% Acetone.				
V	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
10	10·31	12·39	14·31	15·13	11·56
50	11·72	13·94	15·63	16·36	12·10
100	12·34	14·35	15·89	16·47	11·88
200	13·01	14·44	15·83	16·48	12·22
400	14·92	15·56	16·62	16·89	12·11
800	17·42	16·86	17·05	16·90	12·63
1 600	20·83	18·77	17·37	17·00	12·87
2 500	25·60	21·09	18·13	17·19	12·27
5 000	33·12	27·05	21·2	20·64	15·35
10 000	41·5	33·4	24·2	22·2	19·53
30 000	46·8	48·0	32·2	29·3	29·4

V	% Acetone. 0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
50 000	55·0	60·8	39·2	32·3	37·5
100 000	62·7	94·3	—	—	78·0
200 000	—	—	—	—	93·0
400 000	—	—	—	—	100·0

Table 10.

Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and methyl alcohol at 25°.

V	% Acetone. 0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
10	12·42	14·03	15·11	14·68	10·29
50	13·66	15·16	15·75	15·19	10·15
100	14·28	15·46	16·10	14·96	9·92
200	15·03	15·53	15·66	14·84	10·34
400	17·42	16·59	16·18	15·18	10·23
800	20·36	18·18	16·76	14·98	10·88
1 600	24·53	20·76	17·32	14·98	11·16
2 500	28·95	24·18	18·14	15·08	11·64
5 000	40·0	32·4	21·7	19·1	13·91
10 000	49·2	39·8	25·9	21·7	20·5
30 000	54·2	56·6	33·1	27·6	32·8
50 000	55·9	80·6	43·3	28·9	45·4
100 000	63·0	105·5	—	—	78·6
200 000	—	—	—	—	113·0
400 000	—	—	—	—	118·0

Table 11.

Temperature coefficients of conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and methyl alcohol.

V	% Acetone. 0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
10	0·0082	0·0051	+ 0·0022	— 0·0011	— 0·0045
50	0·0066	0·0038	+ 0·0003	— 0·0030	— 0·0063
100	0·0063	0·0031	+ 0·0005	— 0·0036	— 0·0064
200	0·0062	0·0031	— 0·0003	— 0·0039	— 0·0061
400	0·0067	0·0026	— 0·0009	— 0·0040	— 0·0062
800	0·0066	0·0031	— 0·0007	— 0·0045	— 0·0054
1 600	0·0071	0·0064	— 0·0001	— 0·0047	— 0·0053
2 500	0·0052	0·0059	0·0000	— 0·0049	— 0·0023
5 000	0·0083	0·0078	+ 0·0009	— 0·0030	— 0·0039
10 000	0·0074	0·0077	+ 0·0028	— 0·0009	+ 0·0021
30 000	0·0063	0·0072	+ 0·0011	— 0·0023	+ 0·0046
50 000	0·0006	0·0130	+ 0·0042	— 0·0042	+ 0·0084
100 000	0·0002	0·0047	—	—	+ 0·0066
200 000	—	—	—	—	+ 0·0086
400 000	—	—	—	—	+ 0·0072

Table 12.

Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and ethyl alcohol at 0°.

	% Acetone.				
V	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
10	1·69	3·43	5·58	8·15	11·56
50	1·62	3·37	5·51	7·97	12·10
100	1·60	3·42	5·52	7·92	11·88
200	1·67	3·49	5·63	7·98	12·22
400	1·74	3·54	5·86	8·16	12·11
800	1·93	4·11	6·38	8·57	12·63
1 600	2·31	4·63	7·20	10·01	12·87
2 500	2·28	5·42	9·41	10·52	12·27
5 000	4·6	7·0	13·0	13·2	15·4
10 000	7·8	8·4	16·0	21·8	19·5
25 000	—	15·1	26·5	29·4	—
50 000	13·9	22·0	43·6	6 0	37·5
100 000	10·4	—	—	76·0	78·0
200 000	—	—	—	—	93·0
400 000	—	—	—	—	100·0

Table 13.

Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and ethyl alcohol at 25°.

	% Acetone.				
V	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
10	2.11	3·54	5·19	7·03	10·29
50	2·00	3·40	4·91	6·58	10·15
100	2·03	3·45	4·95	6·58	9·92
200	2·16	3·61	4·97	6·65	10·34
400	2·42	3·87	5·53	6·95	10·23
800	2·97	4·78	6·27	6·48	10·88
1 600	4·02	5·93	7·70	9·62	11·16
2 500	4·75	7·58	11·10	10·64	11·64
5 000	9·33	11·0	17·1	15·5	13·9
10 000	15·2	14·3	21·5	26·0	20·5
25 000	—	15·0	34·5	35·3	—
50 000	41·7	43·1	58·3	75·0	45·4
100 000	42·0	—	—	96·0	78·6
200 000	—	—	—	—	113·0
400 000	—	—	—	—	118·0

Table 14.

Temperature coefficients of conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and ethyl alcohol.

	% Acetone.				
V	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
10	0·0099	0·0013	— 0·0028	— 0·0055	— 0·0045
50	0·0094	0·0004	— 0·0044	— 0·0070	— 0·0063
100	0·0107	0·0004	— 0·0041	— 0·0067	— 0·0064
200	0·0118	0·0014	— 0·0047	— 0·0066	— 0·0061
400	0·0156	0·0037	— 0·0023	— 0·0059	— 0·0062

V	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
800	0·0215	0·0065	— 0·0007	— 0·0097	— 0·0054
1 600	0·0296	0·0112	+ 0·0028	— 0·0016	— 0·0053
2 500	0·0433	0·0157	+ 0·0072	+ 0·0005	— 0·0023
5 000	0·0413	0·0231	+ 0·0127	+ 0·0069	— 0·0039
10 000	0·0379	0·0282	+ 0·0138	+ 0·0077	+ 0·0021
25 000	—	0·0262	+ 0·0120	+ 0·0080	—
50 000	0·0800	0·0384	+ 0·0135	+ 0·0100	+ 0·0084
100 000	0·1230	—	—	+ 0·0105	+ 0·0066
200 000	—	—	—	—	+ 0·0086
400 000	—	—	—	—	+ 0·0072

Table 15.

Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and water at 0°.

% Acetone.

V	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
10	25·95	15·00	11·40	14·17	11·56
50	45·88	22·49	13·40	15·45	12·10
100	58·16	29·26	15·39	16·12	11·88
200	70·6	38·13	19·00	17·01	12·22
400	83·0	47·6	24·4	18·2	12·11
800	96·3	56·4	33·0	20·6	12·63
1 600	110·0	63·9	43·3	24·6	12·87
2 500	116·1	66·2	49·3	27·8	12·27
5 000	126·2	72·4	57·2	35·6	15·4
10 000	140·6	80·8	63·8	48·3	19·5
25 000	155·2	—	67·2	62·1	—
50 000	—	—	—	71·0	37·5
100 000	—	—	—	—	78·0
200 000	—	—	—	—	93·0
400 000	—	—	—	—	100·0

Table 16.

Conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and water at 25°.

% Acetone.

V	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
10	52·68	30·65	21·90	23·08	10·29
50	95·43	49·94	27·12	24·83	10·15
100	119·95	65·65	32·46	25·98	9·92
200	144·4	85·73	41·4	27·77	10·34
400	167·8	105·6	54·5	30·14	10·23
800	191·6	124·5	73·1	34·81	10·88
1 600	215·8	139·7	95·0	43·16	11·16
2 500	225·4	145·6	105·8	49·7	11·64
5 000	240·2	155·1	122·1	66·9	13·9
10 000	261·2	170·6	135·2	91·0	20·5
25 000	278·8	—	144·2	117·0	—
50 000	—	—	—	134·0	45·4

V	0%	25%	50%	75%	100%
100 000	—	—	—	—	78·6
200 000	—	—	—	—	113·0
400 000	—	—	—	—	118·0

Table 17.

Temperature coefficients of conductivity of cadmium iodide in mixtures of acetone and water.

	% Acetone.				
V	0%	25%	50%	75%	100%
10	0·0402	0·0417	0·0369	0·0251	— 0·0045
50	0·0432	0·0488	0·0409	0·0243	— 0·0063
100	0·0424	0·0484	0·0443	0·0238	— 0·0064
200	0·0418	0·0499	0·0471	0·0253	— 0·0061
400	0·0409	0·0487	0·0493	0·0261	— 0·0062
800	0·0398	0·0412	0·0486	0·0275	— 0·0054
1 600	0·0385	0·0474	0·0477	0·0302	— 0·0053
2 500	0·0376	0·0479	0·0458	0·0315	— 0·0023
5 000	0·0361	0·0456	0·0454	0·0352	— 0·0039
10 000	0·0343	0·0444	0·0447	0·0353	+ 0·0021
25 000	0·0319	—	0·0458	0·0355	—
50 000	—	—	—	0·0357	+ 0·0084
100 000	—	—	—	—	+ 0·0066
200 000	—	—	—	—	+ 0·0086
400 000	—	—	—	—	+ 0·0072

The conductivity of cadmium iodide in water has been studied by Lenz[1]), Grotrian[2]), Wershoven[3]), Zelinski and Krapiwin[4]), Fox[5]) and Jones and Lindsay[6]). Hittorf[7]) determined the apparent transport numbers of the anion in solutions of different concentrations, and concluded that, in the more concentrated solutions, double molecules exist, which dissociate to $Cd^{\cdot\cdot}$ and CdI_4''. Lenz also believed that the more concentrated solutions contain complex anions. McBain[8]), on the other hand, followed a different line of argument and decided that double molecules exist, but that they dissociate to form the ions $Cd^{\cdot\cdot}$ and $2\,CdI_3'$. The conclusion was reached that at greater dilutions these ions are also broken down into the simpler ions $Cd^{\cdot\cdot}$ and $3\,I'$, resulting in a large increase in the molecular conductivity.

Bein[9]) also studied the transport numbers of the anion of cadmium iodide at different temperatures, and showed that there is no perceptible change between 20° and 75°.

[1]) Mem. de St. Petersb. [7] **30**, 64 (1882). [2]) Wied. Ann. **18**, 190 (1883).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 481 (1890). [4]) Ibid. **21**, 35 (1896).
[5]) Ibid. **41**, 458 (1902). [6]) Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902).
[7]) Pogg. Ann. **106**, 513 (1859).
[8]) Z. f. Elektroch. **11**, 215 (1905). [9]) Wied. Ann. **46**, 29 (1892).

From the work of Kümmel[1]) it is evident that the apparent transport numbers of the halogens reach their minimum values in solutions of the cadmium halides which vary in concentration from 0·01 normal to 0·002 normal. Since the abnormally large apparent transport number for the halogen is supposed to be due to the fact that cadmium migrates towards both electrodes, this accords with the idea held by Hittorf, Lenz, and McBain, that the complex anions break down with increasing dilution.

Herz and Lewy[2]) carried out partition experiments with cadmium iodide in water and amyl alcohol, from the results of which they were led to conclude that complex ions are present in the water solution.

It is not believed that the highest values for molecular conductivity which have been obtained in the present work are, in any of the solutions except those in water, the ones corresponding to complete dissociation. McBain attributed to Zelinsky and Krapiwin the most accurate work on the conductivity of water solutions of cadmium iodide, and he regarded 278, a value calculated from their results obtained at 18°, as the correct value for the maximum molecular conductivity at 25°. This corresponds with the results of our measurements, which gave 279 at 25°. It is evident, from an inspection of the values of K, calculated from Ostwald's dilution law, that this is very close to the maximum molecular conductivity. The regular decrease in the value of K until the dilution reaches about 0·001 normal, may be attributed to the non-applicability of the dilution law of Ostwald to solutions of cadmium iodide; or may be explained by the assumption of molecular association and simple ionization, or of association accompanied by the formation of complex ions, the latter being the most probable cause.

Table 18.

Ionization constant for cadmium iodide in water.

At 0°				At 25°			
V	$K \times 10^2$	V	$K \times 10^2$	V	$K \times 10^2$	V	$K \times 10^2$
10	0·338	800	0·126	10	0·425	800	0·189
50	0·257	1 600	0·108	50	0·352	1 600	0·166
100	0·223	2 500	0·089	100	0·324	2 500	0·134
200	0·194	5 000	0·071	200	0·275	5 000	0·106
400	0·190	10 000	0·092	400	0·228	10 000	0·136

The result of the work upon the molecular conductivity of cadmium iodide in acetone shows a close analogy to the case of lithium nitrate.

[1]) Wied. Ann. **64,** 655 (1898).

[2]) Jahresber. Schles. Ges. f. vaterländ. Kultur, 1606, Naturw. Sekt., 1—9.

There is almost no change in molecular conductivity with dilution, until a concentration of 0·0002 normal is reached. From this point the increase is quite rapid, but it has not been found possible to reach the maximum molecular conductivity, though this point has been, we believe, closely approached. The Ostwald constant, calculated for these solutions, shows a very rapid decrease until $V = 5000$, where it is constant until $V = 50000$. From this point it increases quite rapidly. The large initial value of K, with its subsequent decrease, is probably due to association of the salt. The later rise in the value of K is, no doubt, due to the fact that dissociation is not complete at $V = 400000$, so that we have used too small a value for μ_∞ in the calculation of the dissociation at greater concentrations.

Table 19.

Ionization constant for cadmium iodide in acetone.

At 0°				At 25°			
V	$K \times 10^3$	V	$K \times 10^3$	V	$K \times 10^3$	V	$K \times 10^3$
10	1·6	2 500	0·007	10	0·834	2 500	0·005
50	0·33	5 000	0·005	50	0·164	5 000	0·003
100	0·16	10 000	0·005	100	0·078	10 000	0·004
200	0·08	30 000	0·004	200	0·042	30 000	0·004
400	0·041	50 000	0·005	400	0·021	50 000	0·005
800	0·012	100 000	0·028	800	0·011	100 000	0·014
1600	0·012	200 000	0·062	1600	0·006	200 000	0·108

It is thus evident that in acetone the dissociation is not complete at either temperature, although it is more nearly so at 0° than at 25°. This is to be expected from a knowledge of the temperature coefficient, which is negative below a dilution of 10000 liters, and has a very small positive value at higher dilutions. Since the change in conductivity, corresponding to a given rise in temperature, is the resultant of two factors, which are probably opposite in their effect; i. e., decrease in viscosity and probable decrease in ionization, it is seen that there must be a very large decrease in the ionization of cadmium iodide in acetone as we pass from 0° to 25°. Thus, the molecular conductivity curve for cadmium iodide in acetone-water mixtures at 0° suggests the fluidity curve for the solvents, more plainly than at 25°, and it seems probable that, could the conductivity be accurately measured at dilutions as high as 600000 or 700000 liters, the curves of molecular conductivity would become similar to those of fluidity, so that molecular conductivity and viscosity would be inversely proportional, as is the case with lithium nitrate and most other electrolytes. There is no means of knowing

what the numerical value of the product of viscosity and conductivity would be. Taking the highest conductivity that was obtained in each case, the product is irregular, as is seen in table 20.

Table 20.

$\eta \cdot \mu_v$ for cadmium iodide in mixed solvents.

% Acetone	$\mu_v 0°$	$\eta 0°$	$\eta \cdot \mu_v$	$\mu_v 25°$	$\eta 25°$	$\eta \cdot \mu_v$
		In acetone and methyl alcohol.				
0	63	0·0086	0·54	63	0·0058	0·36
25	94	0·0073	0·69	105	0·0052	0·54
50	39	0·0060	0·23	43	0·0043	0·19
75	32	0·0047	0·15	29	0·0037	0·11
100	100	0·0043	0·43	118	0·0035	0·41
		In acetone and ethyl alcohol.				
0	14	0·0210	0·29	42	0·0118	0·50
25	22	0·0113	0·25	43	0·0073	0·31
50	44	0·0073	0·32	58	0·0051	0·30
75	76	0·0052	0.40	96	0·0040	0·38
100	100	0·0043	0·43	118	0·0035	0·41
		In acetone and water.				
0	155	0·0178	2·76	279	0·0089	2·48
25	81	0·0291	2·36	171	0·0125	2·14
50	67	0·0301	2·02	144	0·0131	1·89
75	71	0·0166	1·18	134	0·0088	1·18
100	100	0·0043	0·43	118	0·0035	0·41

The irregularity in the value of the product of maximum conductivity and viscosity, in the case of acetone and methyl alcohol mixtures is probably due to the fact that complete dissociation was more nearly approached in some cases than in others. The values for pure acetone and for pure methyl alcohol are, however, nearly the same, and we may expect that the curves for maximum molecular conductivity, when finally obtained, will be found to be nearly straight lines, similar to the fluidity curves for the solvents.

In the acetone and ethyl alcohol mixtures there is a fair degree of constancy in the product, and the conductivity curve is nearly the theoretical one. The acetone and water curve is also nearly the same as the fluidity curve for the solvents, and the value of the product almost exactly follows the rule of mixtures; although here again the exceptionally high value of the product for water is noticed, it being about 2·5 instead of 1·0, as in the case of lithium nitrate and tetraethylammonium iodide. The reason for this interesting fact must, for the present, remain unexplained.

The results obtained by Jones for the molecular weight of cadmium iodide in acetone are given in table 21, and are shown graphically in figure 16. The formula weight is 364, while the molecular weight found in a 0·09 normal solution in acetone is 448. Considerable polymerization is thus indicated.

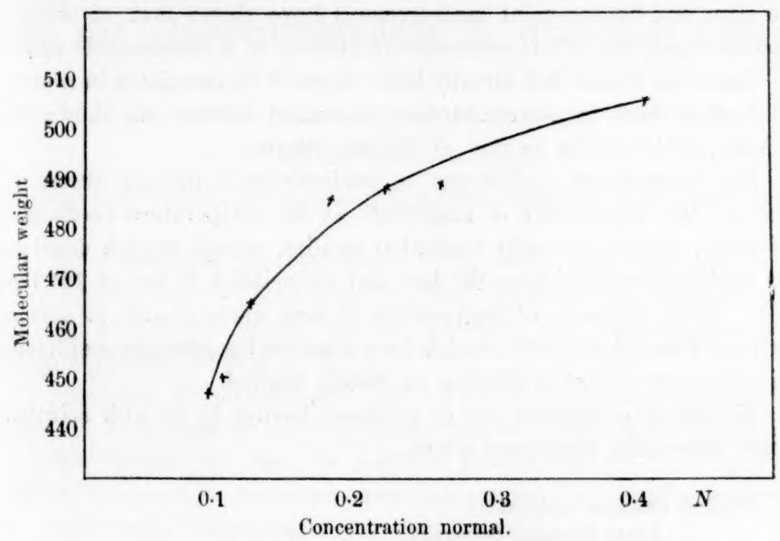


Fig. 16. Molecular weight of cadmium iodide in acetone.

Table 21.

Molecular weight of cadmium iodide in acetone.

Acetone grams	CdI_2 grams	Conc. normal	B. P. Rise degrees	Molecular weight
55·16	1·7789	0·09	0·124	448·6
56·03	2·0540	0·10	0·140	451·7
57·51	2·4951	0·12	0·160	467·8
56·37	3·7790	0·18	0·236	490·1
55·92	4·5020	0·22	0·282	492·4
57·28	5·4000	0·26	0·330	492·9
57·28	8·5460	0·41	0·504	510·7

Summary.

The work of others has shown that the general law which correlates conductivity and viscosity fails in the case of lithium nitrate, lithium bromide, cobalt chloride, and calcium nitrate, when dissolved in mixtures containing acetone as one of the components of a binary solvent mixture.

This is made evident by the abnormally low values for conductivity of these substances in acetone, and it was thought that it might be due to association of the salt in acetone. Determination of conductivity at high dilutions has shown that lithium nitrate, when completely dissociated, is no exception to the rule that molecular conductivity varies inversely as the viscosity; and boiling-point measurements have shown that, at ordinary concentrations, the salt is associated in acetone to a considerable extent.

Cadmium iodide had already been shown to be associated in acetone, and further work on its conductivity in mixed solvents has shown that its behavior is similar to that of lithium nitrate.

The temperature coefficients of conductivity of lithium nitrate are of about the same order of magnitude as the temperature coefficients of fluidity, though generally somewhat smaller, except at high dilutions. This might be expected from the fact that dissociation is less at 25° than at 0°. This influence of temperature is seen more clearly in acetone solutions of cadmium iodide, which have negative temperature coefficients of conductivity below a dilution of 0·0001 normal.

Similar investigations are in progress, having to do with solutions of the other salts mentioned above.

Physical Chemical Laboratory,
Johns Hopkins University.
Baltimore, May 1908.

Über die hydrolytische und elektrolytische Dissociation des Aluminiumbromids in wässeriger Lösung.

Von

Iwan Kablukov und **Al. Sachanov.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Aus dem Laboratorium der anorgan. und physikal. Chemie der Universität Moskau.)

Es ist bekannt, dass die Salze $AlCl_3$, $AlBr_3$ und andre in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten sind, der Grad der Hydrolyse, sowie die elektrolytische Dissociation der Salze ist aber meistens nicht genau bestimmt worden.

Nach den Untersuchungen von Ley[1]) ist $AlCl_3$ in wässeriger Lösung bei 100° und 512 Liter Verdünnung zu 41·8% hydrolysiert.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, den Grad der hydrolytischen, sowie auch elektrolytischen Dissociation des Aluminiumbromids bei niedrigeren Temperaturen zu untersuchen.

Das Präparat $AlBr_3$ wurde nach dem Verfahren von G. Gustavson, wie es dann von I. Kablukov[2]) abgeändert worden ist, hergestellt. Dieses Verfahren lässt grössere Mengen von $AlBr_3$ (bis 2 Kilo) in einigen Stunden leicht erhalten. Das so erhaltene Präparat wurde überdestilliert und stellte dann eine vollständig farblose Flüssigkeit dar, welche zu einem weissen Körper mit dem Schmelzpunkt von 95·5° erstarrte.

Aus einzelnen Proben des Präparates wurden zuerst konzentriertere Lösungen hergestellt, welche sowohl in bezug auf *Br*, als auch in bezug auf *Al* mehrmals analysiert wurden. Es seien hier einige Beispiele unsrer Analysen angegeben:

	Gefunden		Berechnet
%-Gehalt an *Br*	37·63	37·53	37·58
„ „ *Al*	4·46	4·32	4·24

Aus diesen Lösungen wurden dann durch Verdünnen die Lösungen gewünschter Konzentrationen erhalten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2194.

[2]) Journ. d. russ. chem. Ges. **40**, 485.

Die in den folgenden Kapiteln angeführten verschiedenen Messungen wurden sicherheitshalber an Lösungen verschiedener Herstellung wiederholt ausgeführt.

I. Leitfähigkeitsmessungen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von $AlBr_3$ weist auf eine sehr erhebliche Spaltung des Salzes hin.

Die folgende Tabelle 1 gibt die Werte für die äquivalente Leitfähigkeit der $AlBr_3$-Lösungen in Verdünnungen von $v = 1$ bis $v = 1024$ Liter Wasser auf ein Grammäquivalent des Salzes bei 25° (± 0·05) wieder:

Tabelle 1.

v	Λ	v	Λ
1 1	70·7	64 1	113·9
2	80·9	128	120·4
4	88·6	256	126·3
8	95·2	512	132·4
16	101·2	1024	138·4
32	108·2		

Die Tabelle 2 enthält die entsprechenden Werte bei 0·3°:

Tabelle 2.

v	Λ	v	Λ
2 1	44·8	64 1	59·8
4	48·4	128	61·8
8	52·0	256	63·7
16	54·4	512	66·0
32	57·3	1024	68·0

Wie man sieht, ist die Leitfähigkeit der $AlBr_3$-Lösungen sehr stark; die Werte sind ebenso gross, wie die für $AlCl_3$[1]) und etwas grösser als die für $NaBr$. Die weiter unten zu besprechenden Bestimmungen der H-Ionkonzentration der $AlBr_3$-Lösungen geben die Auskunft darüber, welcher Anteil an den Leitfähigkeitswerten der $AlBr_3$-Lösungen dem H-Ion gebührt, d. h. inwiefern die Leitfähigkeit des Salzes von seiner Hydrolyse abhängt. Es wird nämlich gezeigt werden, dass der Hydrolysengrad des $AlBr_3$ bei 25° ziemlich niedrig ist. In der 0·01-norm. Lösung ist ungefähr 1% des Salzes hydrolysiert, in 0·0025-norm. Lösung 2·25%, woraus sich durch Extrapolation für die 0·001-norm. Lösung 4·25% ergibt.

Die Zahlen zeigen, dass der Einfluss des H-Ions auf die Leitfähigkeit nicht wesentlich sein kann. Für die Lösungen bis 0·01-norm.

---

[1]) Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 193 (1899).

macht die Leitfähigkeit des $H^{\cdot}$-Ions weniger als $2\,^0/_0$ der Gesamtleitfähigkeit aus und nur bei den verdünntesten Lösungen (0·001-norm.) erreicht sein Anteil ca. $12\,^0/_0$.

Daraus ergibt sich, dass das Leitvermögen des $AlBr_3$ hauptsächlich von der elektrolytischen Dissociation des Salzes herrührt, und dass der Grad dieser Dissociation sehr hoch ist. Um dies zu bestätigen, wurden zuerst die $AlBr_3$-Lösungen auch in bezug auf ihre Br'-Ionkonzentration untersucht.

Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass man aus den angeführten Leitfähigkeitswerten unter Berücksichtigung der Hydrolyse die äquivalente Leitfähigkeit des $Al^{\cdots}$-Ions in erster Annäherung berechnen kann. Setzt man nämlich zu dem Werte $\lambda_{1024} = 138$ nach Ostwald 8 hinzu, so bekommt man den Wert $\lambda_{\infty} = 146$. Zieht man nun von dieser Zahl unter Voraussetzung vollständiger elektrolytischer Dissociation 75 ($A_{Br'}$) und dann noch 13 (gemäss ca. $4\,^0/_0$ Hydrolyse) als Leitfähigkeit des $H^{\cdot}$-Ions ab, so bleibt für die äquivalente Leitfähigkeit des $Al^{\cdots}$-Ions 58 übrig. Die äquivalente Leitfähigkeit des $Al^{\cdots}$-Ions ist somit ungefähr gleich derjenigen von Ca und Sr.

II. Die Bestimmungen der Br'-Ionkonzentration in Lösungen des $AlBr_3$.

Die Bestimmung der Konzentration von Br'-Ion wurde mit Hilfe der Konzentrationsketten ausgeführt. Da die Arbeit mit einer Bromelektrode viele Schwierigkeiten bietet und auch überhaupt kaum zu genauen Resultaten führen kann, so haben wir einen andern Weg einschlagen müssen.

Stellt man sich eine Kette:

Ag	0·1 . KBr gesättigt mit $AgBr$	0·1 KNO_3	0·1 . $AlBr_3$ gesättigt mit $AgBr$	Ag

vor, so wird ihre EMK. durch die Formel:

$$E = 0{\cdot}000198 \,.\, T \log \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt}$$

ausgedrückt, wo C_1 und C_2 die Konzentrationen des Ag-Ions in KBr-, bzw. $AlBr_3$-Lösung bedeuten. Da nun wegen der Konstanz des Nernstschen Löslichkeitsproduktes die Gleichung:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C''}{C'}$$

besteht, wo C'' und C' die Konzentrationen des Br'-Ions in denselben Lösungen bedeuten, so ist:

$$E = 0{\cdot}000198\, T \lg \frac{C''}{C'} \text{ Volt.}$$

So kann man, indem man die EMK. dieses Elementes misst, die Br'-Ionkonzentration in $AlBr_3$-Lösungen bestimmen, weil sie in KBr-Lösungen bekannt ist.

Die Messungen werden natürlich nur dann direkt zum Ziele führen, wenn das $AgBr$ keine lösliche Komplexe mit $AlBr_3$ bildet. Der Versuch zeigt nun, dass nur die sehr konzentrierten Lösungen des $AlBr_3$ geringe Mengen von $AgBr$ auflösen, welche dann beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen.

Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei 25° ausgeführt. Für die Br'-Ionkonzentration in der 0·1-norm. KBr-Lösung wurde 0·085 angenommen, in der 0·01-norm. Lösung — 0·0093.

Die Genauigkeit der Messungen stieg nicht über 0·5 Millivolt hinaus. Als E wurde die unmittelbar gemessene EMK. des Elementes angenommen, d. h. es wurde keine Korrektur für die EMK. an der Berührungsstelle angebracht.

Die Resultate unsrer Messungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt, in welcher die vorletzte Spalte die aus den gemessenen Werten von E berechneten Br-Ionkonzentrationen in den entsprechenden $AlBr_3$-Lösungen und die letzte Spalte den elektrolytisch abgespaltenen Teil in % des Gesamtbroms ausgedrückt, wiedergibt.

Tabelle 3.

	E	Br-Ion-konzentration	$\frac{(Br') . 100}{\text{Gesamtbrom}}$
$Ag \mid AgBr, 0{\cdot}1\, KBr \mid 0{\cdot}1\, KNO_3 \mid 0{\cdot}2\, AlBr_3, AgBr \mid Ag$	0·000 V.	0·085	42½ %
„ „ 0·1 „	0·0130	0·051	51
„ „ 0·05 „	0·0265	0·030	60
„ „ 0·0333 „	0·035	0·021	64
„ „ 0·025 „	0·041	0·017	68
„ „ 0·010 „	0·059	0·0085	85 (?)

Die Br'-Ionkonzentration der $AlBr_3$-Lösungen kann man auch noch auf eine andre der vorangegangenen eigentlich analoge Weise bestimmen. Es ist klar, dass eine KBr-Lösung und eine $AlBr_3$-Lösung (beide mit $AgBr$ gesättigt), welche gegen eine und dieselbe $AgNO_3$-Lösung bei sonst gleichen Bedingungen gleiche EMK. aufweisen, auch gleiche Br'-Ionkonzentrationen besitzen.

Solche Lösungen braucht man nun nicht etwa empirisch herauszusuchen. Indem man einerseits die EMK. einer Reihe von KBr-Lö-

sungen verschiedener Konzentration (mit $AgBr$ gesättigt) gegen eine bestimmte $AgNO_3$-Lösung unter Benutzung der Silberelektroden misst, anderseits ganz analog die EMK. einer Reihe von $AlBr_3$-Lösungen gegen dieselbe $AgNO_3$-Lösung bestimmt, und dann auf ein und dasselbe Koordinatensystem mit Abszissen KBr- bzw. $AlBr_3$-Konzentration die jeweils gemessene EMK. als Ordinaten bringt (siehe Fig. 1), kann

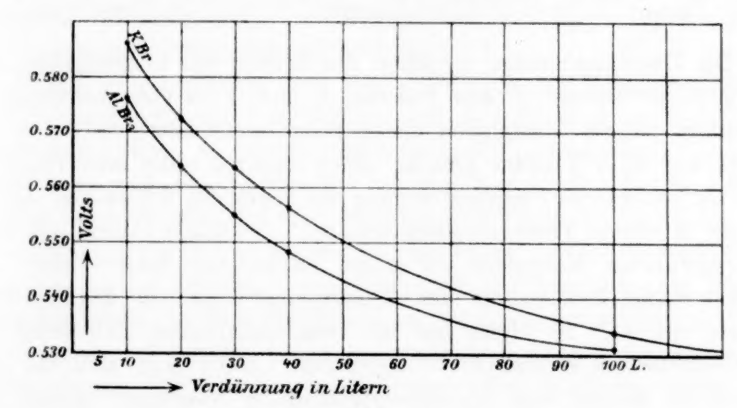


Fig 1.

man nun leicht an der Hand beider Kurven die den gleichen Ordinaten (EMK.) entsprechenden Konzentrationen der KBr- und $AlBr_3$-Lösungen ablesen und auf diese Weise unter Berücksichtigung der Dissociation der KBr-Lösungen die Br'-Ionkonzentration der $AlBr_3$-Lösungen unmittelbar bestimmen. Die Tabelle 4 enthält nun zwei Reihen solcher Messungen und die Tabelle 5 die daraus berechnete Br'-Ionkonzentration und die prozentische elektrolytische Abspaltung des Broms in $AlBr_3$-Lösungen verschiedener Konzentrationen.

Tabelle 4.

$Ag \mid AgBr$,	0·1 KBr	$\mid$ 0·1 KNO_3	$\mid$ 0·1 $AgNO_3 \mid Ag$	0·586 Volt
„	0·05 „	„	„	0·572
„	0·0333 „	„	„	0·564
„	0·025 „	„	„	0·556
„	0·01 „	„	„	0·534
„	0·1 $AlBr_3$	„	„	0·576
„	0·05 „	„	„	0·564
„	0·0333 „	„	„	0·555
„	0·025 „	„	„	0·548
	0·01 „	„	„	0·531

Tabelle 5.

Konzentration in g-Äquivalenten	Br-Ionkonzentration	$\frac{(Br')\,.\,100}{\text{Gesamtbrom}}$
0·1 $AlBr_3$	0·050	50 %
0·05	0·029	58
0·0333	0·022	64
0·025	0·0165	67
0·010	0·0077	77

Die Übereinstimmung zwischen den Werten der prozentischen Abspaltung des Broms in den Tabellen 5 und 3 ist ganz befriedigend. Allerdings ist die Genauigkeit dieser Werte nicht sehr gross, d. h. sie steigt über 3—5 % kaum hinaus. Eben dadurch muss man vielleicht auch die schlechtere Übereinstimmung der Werte für 0·01-norm. $AlBr_3$-Lösung in beiden Versuchsreihen erklären. Jedenfalls führen uns aber die angeführten Messungen zu einem eindeutigen Schluss über die elektrolytische Dissociation des Aluminiumbromids: in den Verdünnungen von $v \geq 20$ Litern auf ein Grammäquivalent sind schon $^2/_3$ des Gesamtbroms elektrolytisch abgespalten. Stellt man sich die undissociierte Molekel des Aluminiumbromids in wässeriger Lösung als $AlBr_3$ vor, so muss man bei den Verdünnungen von 20 und mehr Litern das positive Ion $AlBr^{\cdot\cdot}$ als überwiegend vorhandenes Kation annehmen. Dieser Schluss ist für die weiter unten zu besprechende Hydrolysengleichung von Bedeutung.

III. Die Messungen der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration in Lösungen des Aluminiumbromids.

Die übliche Methode der $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationsbestimmung, wie sie in analogen Fällen von Walker, Ley u. a. benutzt wurde, d. h. die der Zuckerinversion, hat hier vollständig versagt. Sogar in stärkeren Lösungen des $AlBr_3$ geht die Zuckerinversion bei 25° äusserst langsam vor sich, wobei sie nach einiger Zeit anscheinend zum Stillstand kommt. So hat eine $^1/_2$äquivalente Lösung des $AlBr_3$ die Anfangsdrehung einer Zuckerlösung von 15°35′ in den ersten 24 Stunden auf 15°12′ und nach weitern 96 Stunden nur bis auf 14°55′ geändert.

Aus diesem Grunde musste man sich an eine andre Methode der $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationsbestimmung wenden. Sehr bequem für unsern Fall hat sich die elektrische Methode erwiesen. Die EMK. einer Gaskette, in welcher das eine Halbelement die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration C_1 und das andre C_2 hat, ist bekanntlich bei 25° gleich $\pi = 0{\cdot}059 \lg \frac{C_1}{C_2}$.

Indem man nun die eine Wasserstoffelektrode mit einer *HCl*- oder *HBr*-Lösung bekannter Konzentration, die andre mit der in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion zu untersuchenden $AlBr_3$-Lösung umgibt und die Spannung des so erhaltenen Elements misst, kann man daraus die *H*-Ionkonzentration der $AlBr_3$-Lösung leicht bestimmen. Aus praktischen Gründen war es aber bequemer, nur die eine Wasserstoffelektrode in $AlBr_3$-Lösungen verschiedener Konzentrationen zu benützen und ihre Spannung mit Hilfe der Kalomelnormalelektrode zu bestimmen.

Streng genommen hat man hier auch noch das Diffusionspotential an der Berührungsstelle zu berücksichtigen. Indessen ist diese Korrektur sehr gering, so dass sie wenigstens für unsern Zweck vernachlässigt werden kann. In der Tat hat von den hier in Betracht kommenden Ionen $K^{\cdot}$, Cl', Br' und Aluminiumion[1]) nur das letzte die von den übrigen etwas abweichende und zwar etwas kleinere Beweglichkeit, anderseits kommt aber die, wenn auch geringe, Hydrolyse der $AlBr_3$-Lösungen hinzu, so dass die durch den Beweglichkeitsunterschied der Aluminium- und der Br'-Ionen hervorgerufene, dem Hauptstrom entgegenwirkende Diffussionsspannung durch den geringen Gehalt der $AlBr_3$-Lösungen an $H^{\cdot}$-Ion annähernd kompensiert wird. Schliesslich ist diese, wenn auch überhaupt vorhandene, Korrektur in verschiedenen Versuchen ungefähr gleich. Da es bei uns mehr auf die Änderung mit der Verdünnung, als auf die absolute Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration in einzelnen $AlBr_3$-Lösungen ankam, so haben wir diese Korrektur vernachlässigt.

Hat man nun eine Reihe von solchen Ketten mit verschiedenen $AlBr_3$-Konzentrationen gemessen, so braucht man nur von den so erhaltenen Werten E die Spannung E_0 der Kalomelelektrode gegen die dezinormale Wasserstoffelektrode abzuziehen, um zu der am Anfang dieses Kapitels bezeichneten Gleichung:

$$E - E_0 = \pi = 0{\cdot}059 \lg \frac{C_1}{C_2}$$

zu kommen, in welcher C_1 die bekannte $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der 0·1-norm. *HCl*-(*HBr*)-Lösung ($C_1 = 0{\cdot}09$) und C_2 die zu bestimmende $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der betreffenden $AlBr_3$-Lösung bedeuten.

Was die Ausführung der Messungen anbelangt, so wurde das benutzte Wasserstoffgas im Kippschen Apparat aus reinstem Zink und Schwefelsäure, welcher noch $CuSO_4$ zugegeben war, entwickelt und gut gereinigt, indem es nacheinander durch eine Reihe von Waschflaschen

[1]) Bzw. das Ion $AlBr^{\cdot\cdot}$.

zuerst mit alkalischer Pyrogallollösung, dann mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung und schliesslich mit alkalischer $Pb(NO_3)_2$-Lösung passierte, wobei in letzter Waschflasche niemals ein Niederschlag zu beobachten war. Die Platinelektroden waren gut platiniert.

Die zu messende Spannung stellte sich fast unabhängig davon, ob die Platinelektrode vorher mit Wasserstoff beladen wurde (kathodische Polarisation in H_2SO_4) oder nicht, sehr rasch ein und blieb dann stundenlang konstant. Die Messungen selbst wurden nach der Kompensationsmethode mit der Genauigkeit von 0·5 Millivolt bei 25° ausgeführt. Verschiedene Bestimmungen an gleichen $AlBr_3$-Lösungen ergaben Abweichungen innerhalb 1 Millivolts, und nur in vereinzelten Fällen erreichte die Abweichung 1·5 Millivolt.

Sicherheitshalber haben wir auch die schon bekannte Spannung der Kalomeldezinormalelektrode gegen die Wasserstoffdezinormalelektrode wiederholt gemessen und sie gleich 0·427 ± 0·0005 Volt gefunden. Von diesem Werte wurde dann nach Jahn[1]) 0·028 Volt Diffusionsspannung abgezogen und so der Wert von $E_0 = 0·427 - 0·028 = 0·399$ Volt für die obige Gleichung erhalten.

In der folgenden Tabelle 6 sind nun die Resultate unsrer Messungen zusammengestellt. In der Kolumne I befindet sich die Verdünnung der $AlBr_3$-Lösungen, d. h. das Volum (in Litern), welches ein Grammäquivalent des Salzes ($^1/_3\,AlBr_3$) enthält, in der Kolumne II die unmittelbar gemessenen elektromotorischen Kräfte E gegen die Kalomeldezinormalelektrode, in der Kolumne III die Werte von $\pi = E - E_0 = 0·059 \lg \frac{0·095}{C_2}$, in der Kolumne IV die daraus berechneten Werte von C_2, d. h. die $H^·$-Ionkonzentrationen der betreffenden $AlBr_3$-Lösungen, in der Kolumne V ihr prozentischer Hydrolysengrad $d = \frac{100 \, . \, C_{H^·}}{C_{^1/_3 AlBr_3}}$ und in der Kolumne VI die noch weiter unten zu besprechende Hydrolysenkonstante K.

Tabelle 6.

I	II	III	IV	V	VI
0·5	0·4800 V.	0·0810	$0·402 . 10^{-2}$	0·20 %	$8·0 . 10^{-6}$
1·0	0·4935	0·0945	0·238 „	0·23	5·3 „
„	0·4945	0·0955	0·229 „		
2	0·5145	0·1155	0·105 „	0·21	2·2 „
„	0·5145	0·1155	0·105 „		
5	0·5350	0·1360	$0·471 . 10^{-3}$	0·23	1·06 „
„	0·5360	0·1370	0·453 „		

[1]) Jahn, Elektrochemie S. 429.

I	II	III	IV	V	VI
10	0·5480 V.	0·1490	$0{\cdot}283 \cdot 10^{-3}$	0·29 %	$0{\cdot}81 \cdot 10^{-6}$
„	0·5475	0·1485	0·294 „		
	0·5485	0·1495	0·278 „		
20	0·5590	0·1600	0·185 „	0·38	0·71 „
„	0·5580	0·1590	0·192 „		
30	0·5625	0·1635	0·161 „	0·48	0·78 „
40	0·5685	0·1695	0·128 „	0·52	0·70 „
„	0·5670	0·1680	0·135 „		
100	0·5760	0·1770	$0{\cdot}950 \cdot 10^{-4}$	0·94	0·87 „
„	0·5765	0·1775	0·933 „		
„	0·5770	0·1780	0·918 „		
200	0·5835	0·1845	0·709 „	1·42	1·00 „
„	0·5835	0·1845	0·709 „		
400	0·5905	0·1915	0·540 „	2·20	1·21 „
„	0·5895	0·1905	0·561 „		

Wie man aus der Tabelle 6 ersehen kann, gehen die Werte für die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration in verschiedenen Versuchen für eine und dieselbe $AlBr_3$-Lösung nicht mehr als bis 5 % auseinander.

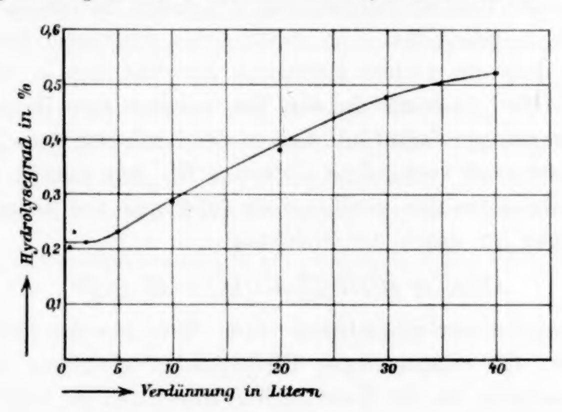


Fig. 2.

In den verdünnteren Lösungen von $v = 10$ ab steigt der Grad der Hydrolyse mit der Verdünnung regelmässig und stark an. Das gleiche hat auch Ley für die Hydrolyse des $AlCl_3$ bei 99·8° gefunden. In den konzentrierteren $AlBr_3$-Lösungen ist dagegen die Abhängigkeit des Hydrolysengrades von der Verdünnung eine wesentlich andre. Zwischen $v = 0{\cdot}5$ und $v = 5$ ist der Hydrolysegrad innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von der Verdünnung. Die vorstehende Fig. 2

gibt die Änderung des Hydrolysengrades mit der Verdünnung für die $AlBr_3$-Lösungen bis $v = 40$ wieder.

Abszissen sind die Zahlen der Kolumne I, Ordinaten die der Kolumne V in der Tabelle 6.

Aus unsern Messungen können wir jetzt auch einige Schlüsse über die Hydrolyse der $AlBr_3$-Lösungen ziehen. In erster Linie geht aus dem allmählichen Ansteigen der äquivalenten Leitfähigkeit und der prozentischen Ionisierung des Broms hervor, dass die Hydrolyse des $AlBr_3$, wie auch seine elektrolytische Dissociation, stufenweise erfolgt, so dass die Gleichung:

$$AlBr_3 + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + 3\,HBr, \qquad (1)$$

wie man sie gewöhnlich in Lehrbüchern findet, nicht der Wirklichkeit entspricht.

Speziell für verdünntere $AlBr_3$-Lösungen (von $v \geqq 20$ Litern ab, wo der Hydrolysegrad mit der Verdünnung regelmässig ansteigt, lässt sich aus unsern Resultaten folgern, dass hier der Vorgang nicht mehr so kompliziert wie in konzentrierteren Lösungen ist, indem sowohl von den undissociierten Molekeln $AlBr_3$, $AlBr_2OH$ u. a., wie auch von den Dissociations-, bzw. Hydrolysenprodukten der ersten Stufen, d. h. von den Ionen $AlBr_2^{\cdot}$, $AlBr(OH)^{\cdot}$ u. a. kaum noch erhebliche Mengen übrig bleiben, so dass die weitere Hydrolyse hauptsächlich in der Spaltung der Ionen $AlBr^{\cdot\cdot}$ besteht. In der Tat deuten unsre Bromionkonzentrationsbestimmungen darauf hin, dass in den Lösungen von $v \geqq 20$ Litern an das überwiegend vorhandene Kation $AlBr^{\cdot\cdot}$ sein muss[1]), so dass der Vorgang, welcher in den verdünnteren Lösungen von allen andern zu berücksichtigen ist, durch die Gleichung:

$$AlBr^{\cdot\cdot} + HOH^{\cdot} \rightleftarrows AlOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + Br' \qquad (2)$$

am wahrscheinlichsten ausgedrückt wird. Um dies zu prüfen, haben wir versucht, die entsprechende Gleichgewichtsgleichung aufzustellen und ihre Konstante an der Hand unsrer Messungen zu berechnen.

Die entsprechende Gleichgewichtsgleichung lautet:

$$\frac{(AlOH^{\cdot\cdot})(H^{\cdot})(Br')}{(AlBr^{\cdot\cdot})} = K. \qquad (3)$$

Nimmt man nun erstens an, dass die relativ sehr grosse Konzentration des Br'-Ions durch die fortschreitende Hydrolyse verhältnismässig wenig geändert wird, so dass man sie für kleinere Inter-

[1]) Siehe S. 424.

valle annähernd als konstant betrachten darf, zweitens, dass die Konzentrationen $(AlOH^{\cdot\cdot})$ und $(H^{\cdot})$ wegen der Geringfügigkeit der Hydrolyse einander ziemlich gleich sind, und drittens, dass die Konzentration $(AlBr^{\cdot\cdot})$ wegen der vollständigen Abdissociierung zweier Br-Ionen proportional der Gesamtkonzentration des Aluminiumbromids $\left(C = \frac{1}{v}\right)$ ist, so kommt man zu der Gleichung:

$$\frac{(H^{\cdot})^2}{C} = \text{Konst.}, \tag{4}$$

welche sich leicht prüfen lässt[1].

Die letzte Kolumne in der Tabelle 6 enthält nun die nach dieser Gleichung berechnete Konstante. Wie man sieht, bleibt sie im Intervalle von $v = 10$ bis $v = 100$ verhältnismässig gut konstant, während sie für konzentriertere Lösungen als $v = 10$ ziemlich stark und für verdünntere als $v = 100$ nur langsam ansteigt. Die Konstanten, welche von uns auf ähnliche Weise berechnet wurden, aber unter Voraussetzung, dass die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration einfach proportional der Gesamtkonzentration C und dann, dass die dritte Potenz der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration proportional der Konzentration C ist, änderten sich regelmässig bis ins zehnfache. So scheint unsre Annahme über die Hydrolyse verdünnterer $AlBr_3$-Lösungen nicht unwahrscheinlich zu sein.

Einfluss von Neutralsalzen.

Gemäss der von uns festgestellten starken elektrolytischen Dissociation der $AlBr_3$-Lösungen und ihrer schwachen Hydrolyse liess sich erwarten, dass der Zusatz nicht zu grosser Mengen eines starken Brom-

[1]) Zu derselben Gesetzmässigkeit kommt man, wenn man neben der Gleichung:

$$AlBr^{\cdot\cdot} + HOH \rightleftarrows AlOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + Br' \tag{2}$$

auch die weitere elektrolytische Dissociation des $AlBr^{\cdot\cdot}$-Ions:

$$\frac{(Al^{\cdot\cdot\cdot})(Br')}{(AlBr^{\cdot\cdot})} = K_2 \tag{5}$$

mitberücksichtigt. Dividiert man nämlich die Gleichung (3) durch die Gleichung (5), so resultiert:

$$\frac{(AlOH^{\cdot\cdot})(H^{\cdot})}{(Al^{\cdot\cdot\cdot})} = \frac{K_1}{K_2}. \tag{6}$$

Zieht man nun in Betracht, dass die Konzentration $(Al^{\cdot\cdot\cdot})$ gemäss (5) und wegen der oben erwähnten relativen Konstanz der Br'-Ionkonzentration proportional der $AlBr^{\cdot\cdot}$-Konzentration und folglich auch der Gesamtkonzentration des $AlBr_3$ ist, so hat man wieder:

$$\frac{(H^{\cdot})^2}{C} = \text{Konst.} \tag{4}$$

salzes keinen erheblichen Einfluss auf die Hydrolyse des $AlBr_3$ ausüben wird.

Um dies zu prüfen und dadurch auch den oben bei der Aufstellung der Gleichgewichtsgleichung gemachten Voraussetzungen eine festere experimentelle Grundlage zu sichern, haben wir den Einfluss einiger Neutralsalze und darunter eines Bromsalzes auf die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der $AlBr_3$-Lösungen untersucht. Es hat sich in der Tat ergeben, dass die auch sonst geringe Hydrolyse des $AlBr_3$ durch Zusatz nicht zu grosser Mengen verschiedener Neutralsalze nur um einige Prozente noch weiter vermindert wird — und zwar, was das wichtigste ist, von dem Bromkalium in demselben Masse, wie von dem KNO_3 und KCl, wie es die Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

		π	$C_{H^{\cdot}}$	$\frac{100 . C_{H^{\cdot}}}{C_{1/3 AlBr_3}}$
0·1 $AlBr_3$	0	0·149 V.	$0·285 . 10^{-3}$	0·29 %
0·1-norm. $AlBr_3$	0·1-norm. KNO_3	0·152	0·252 „	0·25
„ „	„ KCl	0·154	0·233 „	0·23
„ „	„ KBr	0·153	0·242 „	0·24
0·01-norm. $AlBr_3$	0	0·1775 V.	$0·933 . 10^{-4}$	0·94
„ „	0·1-norm. KNO_3	0·1845	0·709 „	0·71
„ „	„ KCl	0·1855	0·682 „	0·68
„ „	„ KBr	0·185	0·695 „	0·69

Gefrierpunktsbestimmungen.

Alle in dieser Abhandlung angeführten Messungen, sowie die daraus gezogenen Schlüsse finden ihre Bestätigung auch in den von uns gemachten Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung der $AlBr_3$-Lösungen. Diese Bestimmungen waren für uns insofern von besonderem Interesse, als es in der Literatur, neben den schon öfters erwähnten Untersuchungen von Ley über die Hydrolyse des Aluminiumchlorids, welche mit unsren Resultaten im grossen ganzen gut übereinstimmen, auch noch die Versuche von W. Biltz[1]) existieren, welche dagegen allem von uns Gefundenen vollständig widersprechen. Der genannte Forscher hat nämlich die Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen $AlBr_3$-Lösungen verschiedener Konzentration gemessen und dabei ein fast doppeltes Molekulargewicht, d. h. ca. 530 statt 267 erhalten, woraus er dann den Schluss gezogen hat, dass das $AlBr_3$ trotz der Hydrolyse nicht nur undissociiert ist, sondern vielmehr associierte Moleküle be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40,** 185 (1902).

sitzt. Wir haben nun die Gefrierpunktserniedrigungen unserer $AlBr_3$-Lösungen mehrmals gemessen, wobei wir absichtlich die Lösungen aus verschiedenen Proben unsres Präparates[1]) herstellten.

In der Tabelle 8 ist ein Teil unsrer wiederholt gemachten Versuche zusammengestellt.

Tabelle 8.

Konzentration in Äquival. pro Liter	Die beobachtete Erniedrigung	Die molekulare Erniedrigung	i
0·04	0·09°	67·5	3·65
0·15	0·32	64·0	3·45
0·30	0·64	64·0	3·45

Wie man sieht, sind die von uns erhaltenen Werte von i nicht nur nicht kleiner als 1, wie es bei Herrn Biltz der Fall gewesen ist, sondern gleich 3·5, was mit allen unsern andern Resultaten in vollem Einklang steht. Der auf Grund unsrer Leitfähigkeitsmessungen (wie auch Br'-Ionkonzentrationsbestimmmungen für dieselben Lösungen) berechnete Wert von i ist gleich 3·0 bzw. 3·5.

Indem wir keinen Grund haben, die Richtigkeit von Herrn Biltz's Messungen selbst anzuzweifeln, müssen wir die Frage nach dem hierbei bestehenden Widerspruch vorläufig ganz offen lassen. Liegt hier auch in der Tat kein Missverständnis vor, dann gewinnt noch die Sache insofern an Interesse, als man eventuell wird annehmen müssen, dass es vielleicht verschiedene Modifikationen des Aluminiumbromids je nach der Herstellung und weiteren Behandlung des Präparates, bzw. seiner Lösungen gibt, wie sie zum Beispiel in ganz ausgeprägter Weise bei Chromsalzen bekannt sind.

Wir haben die Absicht, diese Möglichkeit auf jeden Fall näher zu prüfen.

Zusammenfassung.

1. Das $AlBr_3$ ist in wässerigen Lösungen elektrolytisch stark dissociiert. In den Verdünnungen von mehr als 20 Liter auf ein Grammäquivalent ($^1/_3 AlBr_3$) sind bei 25° schon 60% des Broms elektrolytisch abgespalten.

2. Die Hydrolyse des Aluminiumbromids ist bei 25° nicht erheblich. In den Verdünnungen bis zu 1000 Litern erreicht sie ca. 4%.

3. Der Hydrolysengrad steigt in verdünnteren Lösungen ($v > 10$ l) regelmässig mit der Verdünnung an, während er in konzentrierteren Lösungen von der Verdünnung ziemlich unabhängig ist.

---

[1]) Über dieses vgl. S. 419.

4. Die wahrscheinlichste Gleichung, nach welcher die Hydrolyse verdünnterer ($v > 101$) $AlBr_3$-Lösungen überwiegend verläuft, scheint:

$$AlBr^{\cdot\cdot} + HOH \rightleftarrows AlOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + Br'$$

zu sein.

5. Die dieser Gleichung entsprechende Gleichgewichtskonstante erweist im Konzentrationsintervalle von $v = 10$ bis $v = 100$ verhältnismässig gute Konstanz.

6. Der Zusatz nicht zu grosser Mengen verschiedener Neutralsalze vermindert den Hydrolysengrad verdünnterer $AlBr_3$-Lösungen nur um einige Prozente, wobei das Bromsalz (KBr) ungefähr denselben Einfluss ausübt, wie die andern Neutralsalze (KNO_3 und KCl).

7. Die elektrometrische Methode der $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationsbestimmung lässt sich sehr bequem für die Untersuchung hydrolysierter Salze anwenden. Vor den kinetischen besitzt diese Methode den grossen Vorteil, dass sie bei beliebigen $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationen auch dort, wo die kinetischen versagen, gute Dienste leistet.

Bei der Ausführung dieser Arbeit sind uns von Herrn E. Spitalsky viele wertvolle Ratschläge erteilt worden, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

Universität Moskau.

Einige theoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation von gelösten Elektrolyten.

Von

J. J. van Laar.

1. Ich glaube, dass in den letzten Jahrzehnten kaum eine wichtigere und weittragendere Hypothese aufgestellt wurde als die der elektrolytischen Dissociation von Arrhenius (1887).

Mehr als 20 Jahre sind darüber hingegangen, und man kann jetzt wohl sagen, dass die Hypothese sich nach allen Richtungen hin bewährt hat, und dass es kaum mehr einen gebildeten Chemiker gibt, welcher die Richtigkeit der genannten „Theorie" bezweifelt.

Ja, vielfach ist in den letzten Jahren über die Gültigkeit des sogenannten „Verdünnungsgesetzes" geschrieben, und über die elektrische Leitfähigkeit als Mass für den elektrolytischen Dissociationsgrad; und auch über die Gültigkeit von verschiedenen Verhältnissen in andern Lösungsmitteln als Wasser — aber die Tatsache selber, dass der gelöste Elektrolyt sich in entgegengesetzt geladene „Ionen" spaltet, steht ziemlich unerschüttert fest, sei es denn auch, dass noch immer einige Gelehrten sich auf Grund von verschiedenen Abweichungen und scheinbaren Ausnahmen ablehnend verhalten.

Zwei Namen möchte ich hier besonders erwähnen, deren Träger sich speziell um die Theorie der elektrolytischen Dissociation verdient gemacht haben: Ostwald und Nernst. Ist nicht das so genannte „Verdünnungsgesetz" mit dem erstgenannten verbunden, und die Ausarbeitung der Elektrochemie auf der Grundlage der Arrheniusschen Theorie mit dem letztgenannten? Und wer wird die Reihe von „Affinitätsbestimmungen" an einer grossen Menge organischer Säuren vergessen, durch welche Ostwald zuerst der Theorie eine praktische Anwendung gab?

Und wenn man noch einen dritten Namen will, so sei der von Walden genannt, welcher seit etwa dem Jahre 1900 ein ausgedehntes Material zusammengebracht hat auf dem Gebiete der nicht-wässerigen Lösungen, wo bis jetzt noch das meiste Dunkel herrschte. Und da gerade aus diesem Dunkel die heftigsten Angriffe kamen gegen die neue Arrhe-

niussche Theorie, so war es eine doppelt dankbare Arbeit, gerade diese Regionen etwas besser zu beleuchten.

2. Aber die physikalisch-mathematische Theorie der elektrolytischen Dissociation hat bis jetzt nicht gleichen Schritt gehalten mit den vielen experimentellen Untersuchungen auf diesem Gebiete, und auch hier ist noch immer die Losung: Mehr Licht!

Denn erst durch eine vollständig ausgearbeitete Theorie, in welcher allen Umständen Rechnung getragen wird, die hier eine Rolle spielen, wird man die wahre Gestalt des Verdünnungsgesetzes besser übersehen, und die Ursachen der Abweichungen von der einfachen Ostwaldschen Form ergründen können.

Jahn hat mit dieser Arbeit angefangen; doch glaube ich, dass seine Formeln mehr als einer Theorie angepasste, empirische Resultate zu betrachten sind, denn als einwandfreie, rein theoretische Ergebnisse.

Die genaue Theorie ist äusserst schwierig, und wird noch durch den Umstand erschwert, dass oft auch das Lösungsmittel (z. B. Wasser) nicht aus nur einer Art von Molekülen, sondern teilweise aus komplexen Molekülen besteht. Und der Dissociationsgrad der gelösten Substanz und der der zusammengesetzten Molekülen des Lösungsmittels werden sich gegenseitig beeinflussen. Das nämliche wird der Fall sein, wenn man eine Mischung hat von zwei Elektrolyten, z. B. von zwei geschmolzenen Salzen.

Mit dem einfachen Massenwirkungsgesetz kommt man in allen diesen Fällen nicht mehr aus, denn die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten wird so stark sein, dass die sogenannte „Konstante“ des genannten Gesetzes in weitester Form nicht mehr konstant ist.

Und noch niemals hat man hierbei in Rechnung gezogen, dass bei der elektrolytischen Dissociation das Molekularvolumen sich ändert, und dass dies auch bei der Dissociation der komplexen Moleküle des Lösungsmittels der Fall ist — und dieser Umstand wird ebenfalls den Wert der „Konstante“ in hohem Masse beeinflussen, so dass diese Konstante denn auch in starkem Grade von der Konzentration der gelösten Substanz abhängig sein wird.

Ich selber habe jetzt damit angefangen, diese höchst verwickelten Verhältnisse der Lösung etwas näher zu bringen, und hoffe in kurzem an andrer Stelle[1]) meine theoretischen Ergebnisse zu publizieren.

3. Noch viel verwickelter wird selbstverständlich die Sache, wenn nicht zwei Komponenten, sondern sogar drei im Spiele sind. Das hat

[1]) Seitdem erschienen in den Archives Teyler, T. XI, p. 235—331, Haarlem 1908.

man z. B. bei gelösten Elektrolyten in gemischten Lösungsmitteln (Wasser + Alkohol) oder bei Zusatz von Neutralsalz zu gelösten schwachen Säuren, oder von Nicht-Elektrolyten (Arrhenius). Und wie ich in meinem Lehrbuch der Elektrochemie (S. 55 ff.) schon bemerkt habe: Arrhenius selber hat sich die Wirkung dieser verschiedenen Zusätze schon vollständig klar gemacht[1]). Zitieren wir nur diese eine Stelle aus der genannten Abhandlung:

„Diese Erhöhung (nämlich der Dissociationskonstante von schwachen Säuren durch Salzzusatz) entspricht gänzlich der Zunahme der Dissociationskonstante von Salzen bei weiterem Salzzusatz, d. h. bei zunehmender Konzentration“[2]).

Und weiter:

„Diese Salzwirkung auf die Dissociationskonstante ist am stärksten für ein Salz, und grösser für die untersuchten Säuren, je stärker sie dissociiert sind[2]). Wahrscheinlicherweise ist demnach das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für keinen Körper streng gültig[2]); bei den schwächsten Säuren und Basen trifft es sehr nahe (innerhalb der Versuchsfehler) zu, die Abweichungen davon steigen mit der Dissociationskonstante der Säure (oder Basis) und werden am grössten für die am stärksten dissociierten Körper (Salze, starke Säuren und Basen)“ (S. 228—229).

Wie man sieht, hat Arrhenius somit schon vor etwa 10 Jahren diesen Gedanken mit der grössten Klarheit ausgesprochen, und es wird denn auch die mathematische Ausarbeitung der Theorie an diesen Gesichtspunkten anzuknüpfen haben.

Es ist hier nicht die Stelle, weiter auf die Einzelheiten der genannten Theorie einzugehen, oder auch nur in rohen Umrissen etwas davon mitzuteilen. Immerhin würde man dafür mehr Platz beanspruchen müssen, als dieses in einem kurzen Artikel zur Erinnerung an die geniale Theorie unsres Jubilars möglich ist.

So seien ihm denn noch viele Jahre unverminderter Schaffenskraft gewünscht.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197 (1899). (Jubelband für van 't Hoff).
[2]) Der Sperrdruck ist von mir.

Hilversum, den 29. September 1908.

The theory of the direct method of determining transport numbers.

By

W. Lash Miller.

(With 2 figures in text.)

The transport number of any component of an electrolytic solution, as defined by Hittorf, gives the number of electrochemical equivalents of that constituent transported from one electrode compartment to another during the passage of 96 540 coulombs through the solution. It may be determined either by quantitative analysis of the contents of the electrode compartments before and after the passage of a measured amount of electricity (Hittorf's or analytical method), by observation of the motion of the boundary separating two solutions (meniscus or direct method), or by thermodynamic inference from E. M. F. determinations etc. (thermodynamic method).

The theory of the 'direct' method has been developed by Kohlrausch[1]), Weber[2]), Masson[3]), Abegg[4]) and others, but among the experimental workers in this field the impression seemes to have grown up that 'directly' determined transport numbers need not necessarily agree with those obtained by the analytical method[5]). The following argument, which differs from those of Kohlrausch and others in avoiding all references to rates, mobilities, current, and other functions involving time, and which makes no assumption as to the constitution (whether complex or not) of the ions of the solutions involved, shows that transport numbers properly calculated from observations of the motion of the meniscus must be identically the same as those obtained

[1]) Wied. Ann. **62**, 237 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 936 (1897).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 501 (1899).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 737 (1902).

[5]) For instance, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 575 (1903); Phil. Trans. **205** A, 99 (1905).

by the analytical method; in fact, that the 'meniscus method' is but a modification of the method of Hittorf, in which the amounts of the various constituents of the solution transported are determined by volume measurements instead of by quantitative chemical analysis.

Two salts with common ion.

Figure 1 represents the longitudinal section of a cylindrical tube of radius r, through which the (positive) electric current flows in the direction indicated by the arrow. At the beginning of the experiment the tube is filled with solutions of AS and AZ, meeting at ab; and it is assumed that the boundary between these solutions (hereafter termed the "meniscus") although moving along the tube, remains sharp

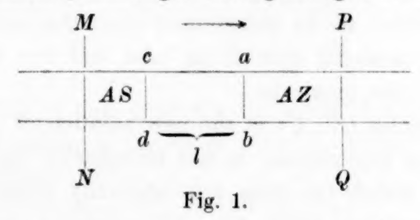


Fig. 1.

and distinct throughout the experiment. Under the influence of the current the constituent A of the solutions moves in the direction of the positive current of electricity, S and Z move in the opposite direction; so that, in Faradays sense although not necessarily in the sense of the modern theory of solutions, A, S and Z are the 'ions' present.

Let cd, at a distance l cm. from ab, represent the position of the meniscus after the passage of 96540 coulombs; $\pi l r^2$ cc of the AS solution have therefore been replaced by a solution of AZ. The remaining solution of AS, to the left of cd, retains its original composition[1]), and consequently $\pi l r^2 \Sigma$ grams of the component S (Σ representing the number of grams of S in one cc of the AS solution) must have passed the stationary section MN. This number, $\pi l r^2 \Sigma$, may be termed the "uncorrected gram transport number" of the ion S; and if the concentration be expressed in gram equivalents of S per cc, σ, then $\pi l r^2 \sigma$ gives its "uncorrected equivalent transport number". Hittorf's transport number is defined as the number of equivalents of S which during the

[1]) The concentrations and the electrical conditions are the same at any two sections through the homogeneous solution, consequently the amounts transported through the two sections must be the same, and there can be no accumulation or change of concentration between them.

passage of 96540 coulombs cross a boundary stationary with respect to the water of the solution, not, like MN, stationary with respect to the walls of the tube; hence the use of the word "uncorrected". Neglecting the correction, and writing n_s for Hittorf's transport number, and N_s for the gram transport number,

$$\pi l r^2 \Sigma = N_s \quad \pi l r^2 \sigma = n_s. \tag{1}$$

This is the fundamental expression connecting the transport number with the motion of the meniscus; it shows (1) that, subject to a correction for the expansion and contraction caused by electrolysis, the transport number as defined by Hittorf may be deduced from observations of the motion of the meniscus, no matter whether the ions of the solution be 'complex' or 'simple'; and (2) that in carrying out the experiments, the quantities to be determined are: the concentration of the solution, the cross-sectional area of the tube, and the distance moved per coulomb by the meniscus.

The concentration (Z', ζ') of the new solution of AZ formed to the right of cd by the electrolysis, is not necessarily the same as that of the solution with which the tube was originally filled (Z, ζ); nor does the meniscus separating these two AZ solutions necessarily remain fixed at ab. If however it be supposed that the tube was originally filled with a solution of AZ of the concentration Z', it is obvious that

$$\pi l r^2 Z' = N_Z' \quad \pi l r^2 \zeta' = n_Z \tag{2}$$

because the lefthand member gives the number of grams (or equivalents) of Z which during the passage of 96540 coulombs have crossed the stationary section PQ; and as the motion of the meniscus $AS|AZ$ is independent of the existence of a meniscus $AZ_{\text{conc.}}|AZ_{\text{dil.}}$, it is allowable to apply Equ. (2) in the general case, where the concentration of the new solution (Z') differs from that of the original (Z). Methods of determining the transport number based on Equ. (2) are more difficult of execution than those based on Equ. (1), because they involve an experimental determination of ζ', while σ is known.

From (1) and (2) there follows

$$\frac{N_s}{N_Z} = \frac{\Sigma}{Z'}, \quad \frac{n_s}{n_Z} = \frac{\sigma}{\zeta'} \tag{3}$$ [1]

a relation, like (1) and (2), wholly independent of special assumptions.

---

[1]) Kohlrausch, loc. cit. p. 238; Masson, loc. cit. p. 515.

Two solutions of different concentrations.

If in place of solutions of two salts, AS and AZ, the cylinder be supposed filled with two solutions of the same salt AZ but of different concentrations viz: Z and Z' grams (or ζ and ζ' equivalents) of the constituent Z per cc respectively, the same method of argument may be employed. To fix the ideas, let Z be greater then Z'; if then the transport number of the anion Z increase with the concentration of the solution, the meniscus will move against the current in fig. 2, and vice versa. After the passage of 96540 coulombs, n_Z equivalents

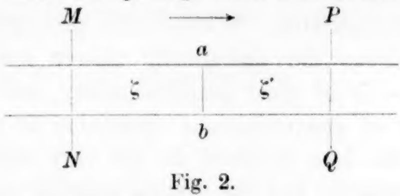


Fig. 2.

of Z have passed MN, and only n'_Z have passed PQ; so that if it be assumed that the solutions on either side of the meniscus retain their initial concentrations,

$$n_Z - n'_Z = \pi l r^2 (\zeta - \zeta')$$

$$\text{whence } l = \frac{1}{\pi r^2} \cdot \frac{n_Z - n'_Z}{\zeta - \zeta'}. \tag{4}$$

Absence of motion would consequently indicate that the transport number was independent of the concentration of the solution[1]).

In any attempt to realize the conditions of the argument in practice, the boundary between the two solutions of different concentrations would consist of a more or less broad diffusion band; this may be considered as consisting of a number of parallel "menisci" between pairs of solutions whose concentrations increase from ζ' to ζ in fig. 2. Assuming that n_Z increases with increase in the concentration, all of these will move against the current; and if n_Z be a linear function of the concentration, *i. e.*, if $\frac{dn_Z}{d\zeta} = \frac{n_Z - n'_Z}{\zeta - \zeta'} =$ const., all will move the same distance, and the breadth of the diffusion band will not be affected by the migration. If however $\frac{n_Z - n'_Z}{\zeta - \zeta'}$ decrease with increase in ζ, *i.e.* if $\frac{d^2 n_Z}{d\zeta^2}$ be negative, the menisci to the right in fig. 2 will overtake those to the left, thus sharpening the boundary, and vice versa[2]).

[1]) Kohlrausch, loc. cit. p. 235.
[2]) Kohlrausch, loc. cit. p. 236

Conditions of maintenance of meniscus.

Thus the method of the present paper enables one, in a simple case, to predict the effect of current on the stability of the meniscus itself. To solve the problem in general however, it is necessary to discuss the result of electrolysing a solution whose concentration (as regards one ion at least) varies along the path of the current; under these conditions the assumption made on page 437 (that the composition of the solution at any point is unaffected by the passage of the current) can no longer be made, and the simple method of treatment employed in this paper is inapplicable. Whetham's principle[1]) — that to ensure a sharp meniscus the specifically slower ion must follow the specifically faster — is of great practical utility, and Kohlrausch has deduced a number of generalizations applicable to solutions in which the mobilities of the ions involved do not vary with their concentrations (total dissociation)[2]); but the general solution can be attained only through the application of Arrhenius' theory of electrolytic dissociation, and in particular his theory of isohydric solutions[3]), to establish the necessary connection between the concentrations and the (empirical) mobilities of the components of a solution containing several salts.

Arrhenius has shown, for instance, that in an aqueous solution containing acetic acid and sodium acetate in approximately equal quantities, the dissociation of the acetic acid and consequently the participation of the hydrogen ion in the transport of an electric current is very slight; it follows from this, that a stable meniscus may be expected between acetic acid and sodium acetate solutions if the (positive) current flows from the former to the latter, *i.e.* if the hydrogen ion follows the sodium ion. Experiments by Mr. Dawson and Mr. Graham in this laboratory confirm this conclusion, and, it is hoped, may lead to a satisfactory determination of the transport number of acetic and other weak acids by the direct method.

Summary.

1. The theory of the "direct" method of determining transport numbers may be dealt with without introducing rates, mobilities, current, or other functions involving time, and without making any assumptions as to the constitution of the electrolytes.

---

[1]) Theory of Solution, p. 220 (1902).

[2]) Wied. Ann. **62**, 219.

[3]) Wied. Ann. **30**, 51 (1887); Zeitschr. f. phys. Chemie **5**, 1 (1890).

2. Transport numbers properly calculated from observations of the motion of the meniscus must be identically the same as those obtained by the analytical method; for the meniscus method is but a modification of the method of Hittorf in which the amounts of the various constituents of the solution transported are determined by volume measurements instead of by quantitative chemical analysis.

3. The problem of the stability of the boundary between two electrolytes can not be solved in general without special assumptions as to the constitution of the electrolytes, such as are afforded by Arrhenius' theory of electrolytic dissociation and his theory of isohydric solutions.

The University of Toronto, September 1908.

Über die Hydrolyse der Natriumborate.

Von

John Lundberg. (Lund.)

Die Hydrolyse des Borax ist von Shields[1]) experimentell untersucht worden, welcher den Betrag der Hydrolyse durch Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Äthylacetat mit Borax bestimmt hat. Die von Shields gefundenen Werte stimmen aber sehr schlecht miteinander überein, offenbar weil er keinen geeigneten Indikator für die Titrierung der Borsäure gefunden hat. Nachdem Professor Lovén mich darauf aufmerksam gemacht hat, dass Borsäure bei Anwesenheit von mehrwertigen Alkoholen wie z. B. Glycerin sich wie eine viel stärkere Säure verhält, so dass man sie mit Phenolphtaleïn als Indikator titrieren kann, habe ich unter Zuhilfenahme dieses Umstands die von Shields ausgeführten Messungen erneuert, um in dieser Weise ein zuverlässigeres Resultat zu erreichen.

Nach den Untersuchungen von Kahlenberg und Schreiner[2]), die dann von Shelton[3]) bestätigt worden sind, enthält eine einigermassen verdünnte Boraxlösung am wahrscheinlichsten die Molekelgattungen $Na^{\cdot}$, BO'_2 und HBO_2. Setzt man eine Lösung von 2 Molen Natronhydrat zu einen solchen von 1 Mol. Borax, so erhält man eine Lösung, die ganz dieselben Eigenschaften zeigt wie diejenige, die durch Auflösung von 4 Molen $NaBO_2$ in demselben Volumen Wasser erhalten wird. Neben Boraxlösungen habe ich auch auf diese Weise erhaltene Lösungen von $NaBO_2$ untersucht und dann auch solche, die auf 1 Mol. Borax nur $^1/_3$ bzw. $^2/_3$ der Natronmenge, die zur vollständigen Bildung von $NaBO_2$ erforderlich ist, enthielten. Nach den obengenannten Untersuchungen kann die Zusammensetzung jeder solchen Lösung durch die Formel

$$NaBO_2 + aHBO_2$$

ausgedrückt werden, wo $a = O$, $^1/_3$, $^2/_3$ und 1. Die unten aufgeführten Resultate bestätigen diese Annahme völlig.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 167 (1893).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 547 (1896).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 494 (1903).

Die Verseifung einer Äthylacetatlösung mit einer der genannten Lösungen kann also durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$NaBO_2 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot COONa + C_2H_5OH + HBO_2,$$

und die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(C - x) \cdot [OH']$$

gegeben, wo C die ursprüngliche Konzentration des Esters, x die zurzeit t umgewandelte Estermenge und $[OH']$ die Hydroxylionkonzentration bedeuten. k ist der spezifische Geschwindigkeitskoeffizient für die Verseifung mittels Natronhydrat. Für die Hydrolyse des Natriumborats gilt die Gleichung:

$$NaBO_2 + H_2O \rightleftarrows NaOH + HBO_2$$

oder, wenn nur die wirksamen Ionen berücksichtigt werden,

$$BO_2' + H_2O \rightleftarrows OH' + HBO_2,$$

und man erhält die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{[OH'] \cdot [HBO_2]}{[BO_2']} = K.$$

Hier ist $[BO_2'] = C_1 - x$, wenn C_1 die ursprüngliche $NaBO_2$-konzentration ist, und $[HBO_2] = a + x$, wenn die zu Anfang vorhandene HBO_2-menge wie oben gleich a gesetzt wird. Es wird also

$$[OH'] = K \cdot \frac{C_1 - x}{a + x},$$

und

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{(C - x)(C_1 - x)}{a + x}.$$

Wird diese Gleichung integriert, so erhält man:

$$K = 2{\cdot}3026 \cdot \frac{\frac{a + C}{C_1 - C} \log \frac{C}{C - x} - \frac{a + C_1}{C_1 - C} \log \frac{C_1}{C_1 - x}}{k \cdot t}.$$

Um $a + x$ zu bestimmen, wurden von Zeit zu Zeit je 10·05 ccm des Reaktionsgemisches in 10 ccm Glycerin einpipetiert, einige Tropfen Phenolphtalein wurden zugesetzt und dann mit Barytlösung titriert. Das Glycerin war immer ein wenig sauer; die zu seiner Neutralisation erforderliche Barytmenge wurde von vornherein bestimmt und dann von jeder Ablesung abgezogen. C_1 wird durch Titrieren der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure und Methylorange erhalten, C dadurch, dass man die Menge Barytlösung misst, die zur Neutralisation von

10·05 ccm des Gemisches nach völliger Verseifung, d. h. nach unendlicher Zeit verbraucht werden würde. Dies geschieht durch Messen derjenigen Menge der Barytlösung, die zur Neutralisation von 10·05 ccm des ursprünglichen Gemisches und Verseifung des darin enthaltenen Esters gebraucht wird. Nennt man diese Menge v_∞, die zur Neutralisation des ursprünglichen Gemisches erforderliche v_0, so ist

$$C = \frac{n}{10{\cdot}05}(v_\infty - v_0),$$

wo n die Normalität der Barytlösung bedeutet.

Für die Einzelheiten der Methode verweise ich auf meine Mitteilung über die Hydrolyse der Chromate[1]).

Der Ester war von der Firma Kahlbaum. Der Borax war derjenige des Handels, durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt. Die erforderlichen kohlensäurefreien Natronlösungen wurden dadurch dargestellt, dass eine Lösung von Barythydrat unter Abschluss der Kohlensäure der Luft in eine Lösung von Glaubersalz eingesaugt wurde. Das letztgenannte war durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt und in Wasser, das durch Kochen von Kohlensäure befreit worden war, gelöst. Nimmt man die Glaubersalzlösung in geringem Überschusse, so erhält man über dem Bodensatz von Bariumsulfat eine klare Lösung von völlig kohlensäurefreiem Natronhydrat neben ein wenig Natriumsulfat, eine Verunreinigung, welche hier keine Bedeutung hat.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten. v bedeutet das Volum der Barytlösung, das zur Neutralisation von je 10·05 ccm des Reaktionsgemisches + 10 ccm Glycerin verbraucht wurde, um die zur Neutralisation des Glycerins erforderlichen Mengen (s. o.) vermindert. Die verwendete Barytlösung war in der ersten Reihe 0·0717 norm., in allen übrigen 0·0733 norm., was durch Titrieren mit Bernsteinsäure bestimmt worden war. Die Konstante k ist nach Reicher[2]) zu 6·37 bei 25°, der Temperatur sämtlicher Versuchsreihen, berechnet worden.

I. Lösung A.

Ursprüngliche Zusammensetzung des gelösten Borats ung. = $NaBO_2$.

$C = 0{\cdot}03132$, $C_1 = 0{\cdot}02902$, $a = 0{\cdot}00100$.

t	v	$a + x$	$C - x$	$C_1 - x$	K
0	0·14	0·00100	0·03132	0·02902	
15	0·27	0·00193	0·03039	0·02809	$1{\cdot}93 . 10^{-5}$
30	0·36	0·00257	0·02975	0·02745	1·81

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 426 (1907).

[2]) Lieb. Ann. **232**, 103.

t	v	$a+x$	$C-x$	C_1-x	K
60	0·48	0·00342	0·02890	0·02660	1·75
90	0·60	0·00428	0·02804	0·02574	1·93
120	0·66	0·00471	0·02761	0·02531	1·84
150	0·71	0·00507	0·02725	0·02495	1·71
210	0·84	0·00599	0·02633	0·02403	1·81
∞	4·53	0·03232			
				Mittel	1·83

II. Lösung B.

Ursprüngliche Zusammensetzung des gelösten Borats ung. $NaBO_2 + {}^1/_3\ HBO_2$.

$C = 0{\cdot}10262$, $C_1 = 0{\cdot}06271$, $a = 0{\cdot}02429$.

t	v	$a+x$	$C-x$	C_1-x	K
0	3·33	0·02429	0·10262	0·06271	
15	3·40	0·02480	0·10211	0·06220	$2{\cdot}10 \,.\, 10^{-5}$
60	3·60	0·02626	0·10065	0·06074	2·09
90	3·71	0·02706	0·09985	0·05994	2·00
120	3·79	0·02764	0·09927	0·05936	1·86
180	4·02	0·02932	0·09759	0·05768	1·96
301	4·38	0·03195	0·09496	0·05505	1·93
420	4·75	0·03464	0·09227	0·05236	2·06
541	4·94	0·03603	0·09088	0·05097	1·91
∞	17·40	0·12691			
				Mittel	1·99

III. Lösung B.

$C = 0{\cdot}08467$, $C_1 = 0{\cdot}03764$, $a = 0{\cdot}01466$.

t	v	$a+x$	$C-x$	C_1-x	K
0	2·01	0·01466	0·08467	0·03764	
15	2·06	0·01502	0·08431	0·03728	$1{\cdot}76 \,.\, 10^{-5}$
30	2·10	0·01532	0·08401	0·03698	1·64
60	2·20	0·01605	0·08328	0·03625	1·80
90	2·30	0·01678	0·08255	0·03552	1·91
120	2·37	0·01729	0·08204	0·03501	1·82
210	2·62	0·01911	0·08022	0·03319	1·93
∞	13·62	0·09933			
				Mittel	1·81

IV. Lösung C.

Ursprüngliche Zusammensetzung des gelösten Borats ung. $= NaBO_2 + {}^2/_3\ HBO_2$.

$C = 0{\cdot}10488$, $C_1 = 0{\cdot}05585$, $a = 0{\cdot}03956$.

t	v	$a+x$	$C-x$	C_1+x	K
0	4.93	0·03596	0·10488	0·05585	
15	4·97	0·03625	0·10459	0·05556	$1{\cdot}89 \,.\, 10^{-5}$
30	5·03	0·03669	0·10415	0·05512	[2·39]
60	5·08	0·03705	0·10379	0·05476	1·82
90	5·18	0·03778	0·10306	0·05403	2·06

t	v	$a+x$	$C-x$	C_1+x	K
150	5·35	0·03902	0·10182	0·05279	2·14
210	5·48	0·03997	0·10087	0·05184	2·06
300	5·64	0·04114	0·09970	0·05067	1·93
420	5·87	0·04281	0·09803	0·04900	1·91
600	6·17	0·04500	0·09584	0·04681	1·88
840	6·56	0·04784	0·09300	0·04397	1.92
1090	6·91	0·05040	0·09044	0·04141	1·94
∞	19·31	0·14084			
				Mittel	1·96

V. Lösung D.

Ursprüngliche Zusammensetzung des gelösten Borats $= NaBO_2 + HBO_2$ (Borax).

$C = 0{\cdot}10174, \quad C_1 = 0{\cdot}09555, \quad a = 0{\cdot}10058.$

t	v	$a+x$	$C-x$	C_1+x	K
0	13·79	0·10058	0·10174	0·09555	
30	13·84	0·10094	0·10138	0·09519	$1{\cdot}95 \, . \, 10^{-5}$
92	13·94	0·10167	0·10065	0·09446	1·89
150	14·02	0·10225	0·10007	0·09388	1·86
210	14·11	0·10291	0·09941	0·09322	1·88
330	14·25	0·10393	0·09839	0·09220	1·74
450	14·46	0·10546	0·09686	0·09067	1·91
990	14·99	0·10933	0·09299	0·08680	1·65
1170	15·13	0·11035	0·09197	0·08578	1·62
∞	27·74	0·20232			
				Mittel	1·81

VI. Lösung D.

$C = 0{\cdot}10044, \quad C_1 = 0{\cdot}03691, \quad a = 0{\cdot}04135.$

t	v	$a+x$	$C-x$	C_1+x	K
0	5·67	0·04135	0·10044	0·03691	
30	5·72	0·04172	0·10007	0·03654	$2{\cdot}16 \, . \, 10^{-5}$
60	5·77	0·04208	0·09971	0·03618	2·17
122	5·85	0·04267	0·09912	0·03559	1·97
180	5·92	0·04318	0·09861	0·03508	1·88
301	6·07	0·04427	0·09752	0·03399	1·86
420	6·24	0·04551	0·09628	0·03275	1·98
∞	19·44	0·14179			
				Mittel	2·00

Wie ersichtlich ist K für die verschiedenen Lösungen konstant. Es geht auch aus diesen Messungen hervor, dass das Borat während der Verseifung seine Zusammensetzung derart ändert, dass man, wenn man von Anfang an die Lösung A hätte und sie eine hinreichend lange Zeit auf den Ester einwirken liesse, nach und nach zu den Lösungen B, C und D und dann zu solchen mit verhältnismässig noch mehr HBO_2 kommen würde, und zwar ohne Veränderung des Geschwindig-

keitskoeffizienten der Reaktion. Während der ganzen Zeit verhält sich die Lösung wie eine Mischung von $NaBO_2$ und HBO_2, worin das Verhältnis zwischen diesem und jenem kontinuierlich wächst. Dies geht besonders deutlich aus einer Vergleichung zwischen den Tabellen II, IV und V hervor: nach 420 Minuten hat die Lösung Tabelle II die Zusammensetzung $NaBO_2 + 0{\cdot}66\ HBO_2$, enthält also verhältnismässig ein wenig mehr HBO_2 als die Lösung am Anfang der Tabelle IV, wo die Zusammensetzung $NaBO_2 + 0{\cdot}64\ HBO_2$ ist; diese verändert sich im Laufe der Reaktion und wird nach 840 Minuten $NaBO_2 + 1.09\ HBO_2$, also wieder etwas mehr HBO_2 als in der Lösung D am Anfang der Tabelle V, wo man $NaBO_2 + 1{\cdot}05\ HBO_2$ hat. — Die gefundenen Tatsachen lassen sich also in vollster Übereinstimmung mit der von Anfang an gemachten Annahme über den Zustand der Borate in wässerigen Lösungen deuten.

Der totale Mittelwert aller 45 Beobachtungen ist

$$K = 1{\cdot}90 \,.\, 10^{-5}.$$

Die Konzentration der OH'-ionen in einer 0·1-norm. $NaBO_2$-lösung wird demnach

$$[OH'] = \sqrt{0{,}1 \,.\, 190 \,.\, 10^{-5}} = 0{,}00138$$

d. h. es sind 1·38% der Salzmenge hydrolytisch gespalten. Walker[1]), welcher die Hydrolyse aus dem von ihm gefundenen Werte der elektrolytischen Dissociation der Borsäure berechnet hat, findet 0.84% (bei 18°), was wenigstens der Grössenordnung nach mit den von mir gefundenen Werten übereinstimmt.

Es folgt weiter, dass in einer Boraxlösung die Konzentration der Hydroxylionen von derjenigen des Borax unabhängig ist. Man hat nämlich:

$$\frac{[OH'] \,.\, [HBO_2]}{[BO_2']} = 1{\cdot}90 \,.\, 10^{-5},$$

und da hier $[HBO_2] = [BO_2']$ ist, so muss immer

$$[OH'] = 1{\cdot}90 \,.\, 10^{-5} \text{ sein,}$$

welches auch die Boraxkonzentration sei. Also wird in einer 0·1-norm. Boraxlösung 0·019% der Salzmenge hydrolysiert sein. Shields findet für eine 0·0585-norm. Lösung den Wert 0·92%, was gewiss zu gross sein muss; nach dem von mir gefundenen K-werte berechnet sich nur 0·032%.

Aus dem obenstehenden Werte für K kann die Dissociationskonstante K_1 der Borsäure bei 25° berechnet werden. Man hat

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 137 (1900).

$$\frac{[OH'] . [HBO_2]}{[BO_2']} = 1{\cdot}90 . 10^{-5} \qquad (a)$$

$$\frac{[H^{\cdot}] . [BO_2']}{[HBO_2]} = K_1 \qquad (b)$$

und $$[H^{\cdot}] . [OH'] = 1{\cdot}21 . 10^{-14}\ [1]).$$

Durch Multiplikation von (a) und (b) erhält man

$$1{\cdot}90 . 10^{-5} . K_1 = 1{\cdot}21 . 10^{-14},$$

und hieraus $$K_1 = 6{\cdot}4 . 10^{-10}.$$

Walker, der diesen Wert durch direkte Messungen des Leitvermögens von Borsäurelösungen unter Verwendung besonders sorgfältig gereinigten Wassers bestimmt hat, findet für die Temperatur 18° $17 . 10^{-10}$.

---

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. S. 511.

Lund, Universitätslaboratorium, August 1908.

Zur Theorie der konzentrierten Lösungen.

Von

Hans Georg Möller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Die im Sommer 1908 von Dolezalek entworfene Theorie der Lösungen beliebigen Gehaltes geht von dem einfachen Gesetz aus: Der Dampfdruck einer Molekülgattung in einem Gemisch beliebiger Konzentration ist proportional dem Molenbruch dieser Molekülgattung. Unter Molenbruch ist das Verhältnis der Molekülzahl der betreffenden Gattung zur Gesamtzahl der vorhandenen Moleküle zu verstehen. Wenn zum Beispiel von einem Stoffe A z_I einfache und z_{II} Doppelmoleküle, von einem Stoffe B ξ_I einfache Moleküle in dem betrachteten Gemische vorhanden sind, so ist der Molenbruch der Monomolekel von A:

$$x = \frac{z_I}{z_I + z_{II} + \xi}\,.$$ [1]

Das von Dolezalek gefundene Dampfspannungsgesetz lautet dann:

$$p = p_0'x,$$

worin p_0' den Dampfdruck einer Flüssigkeit bedeutet, die nur aus Molekülen der betrachteten Gattung, in unserem Beispiel aus Monomolekülen des Stoffes A, besteht. Im Gasraum sind nach der Avogadroschen Regel die Molenbrüche mit den Volumenprozenten identisch. Die Dolezaleksche Gleichung erscheint hier als das gewöhnliche Partialdruckgesetz.

In einem flüssigen Gemisch werden im allgemeinen nicht nur Monomolekeln vorkommen. Es werden sich Komplexe (Bimolekeln, Trimolekeln) und Verbindungen der Komponenten bilden. Ihre Menge lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen. Man erhält aus der bekannten analytischen Zusammensetzung zunächst die wahren Molenbrüche und dann die Dampfdrucke. Auf diese Weise gelang es Dolezalek mit Hilfe von nur einer Konstanten, nämlich der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes, eine Reihe der merkwürdig ge-

[1] Dieses x ist nicht mit der in Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 737 von Dolezalek eingeführten Grösse x zu verwechseln.

krümmten Dampfdruckkurven darzustellen, die Zawidzki gemessen hatte. Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gemessenen war eine vorzügliche.

Die Konstante musste allerdings aus den Messungen entnommen werden.

Dies könnte zu dem Gedanken verführen, die Dolezaleksche Theorie sei nur eine geschickt gedeutete Interpolationsformel. Es ist nun zwar überaus unwahrscheinlich, dass falsche theoretische Anschauungen auf die mathematische Formel für gerade die einparametrige Kurvenschar führen konnten, die tatsächlich die gemessenen Dampfdruckkurven enthielt. Immerhin muss sich auch ein direkter Beweis dafür erbringen lassen, dass diese Massenwirkungskonstanten nicht nur Konstanten einer Interpolationsformel, sondern wirklich charakteristische Zahlen für die betreffenden Stoffe sind.

Ein solcher direkter Beweis ist die Berechnung einer Dampfdruckkurve, mit Hilfe von Konstanten, die nicht aus ihr entnommen sind.

Wir wollen also die beiden Partialdruckkurven eines binären Systemes mit den Komponenten A und B mit Hilfe von Konstanten berechnen, die den Dampfdruckkurven zweier Systeme AC und BD entnommen sind. Stimmen die berechneten Werte mit den gemessenen überein, so ist der verlangte Beweis geliefert.

Leider hat Zawidzki die Kurven für Gemische eines und desselben Bimolekeln bildenden Stoffes mit mehreren monomolekularen Stoffen nicht aufgenommen. Am einfachsten ist die Rechnung immerhin noch für die drei Systeme:

AB Tetrachlorkohlenstoff — Äthylacetat
AC Tetrachlorkohlenstoff — Benzol
BD Äthylacetat — Äthyljodid.

Da Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat beide Bimolekeln, Äthyljodid sogar Trimolekeln bildet, müssen wir uns erst die Formeln für diese Systeme ableiten. Sie werden nicht viel komplizierter werden, wie die von Dolezalek benutzten.

Zawidzki gibt die Konzentratrion in sogenannten analytischen Molenbrüchen an. Unter einem „analytischen Molenbruch q“ wollen wir die Gesamtmenge des Stoffes A, gemessen in Grammolekülen, dividiert durch die Gesamtmenge von $A + B$, je wieder in Grammmolekülen gemessen, verstehen. Mathematisch formuliert ist für unser Beispiel q:

$$q = \frac{z + 2z_{II}}{z + 2z_{II} + \zeta} = \frac{x + 2x_{II}}{x + 2x_{II} + \xi}.$$

Der vollständige Formelapparat für ein System aus zwei Bimolekeln bildenden Stoffen lautet dann:

$$q = \frac{x + 2x_{II}}{x + 2x_{II} + \xi + 2\xi_{II}}$$ Definitionsgleichung des analytischen Molenbruches

$$x + x_{II} + \xi + \xi_{II} = 1$$ Definitionsgleichung des wahren Molenbruches

$$\left.\begin{aligned} x_{II} &= kx^2 \\ \xi_{II} &= \varkappa\xi^2 \end{aligned}\right\}$$ Massenwirkungsgesetze[1])

$$\left.\begin{aligned} p &= p_0'x \\ \pi &= \pi_0'\xi \end{aligned}\right\}$$ Dolezaleksche Dampfspannungsformel.

Die Konstanten p_0' und k, π_0' und $\varkappa$ sind nicht unabhängig voneinander. Bezeichnet man mit p_0, resp. π_0 den Dampfdruck des reinen Stoffes A, resp. B (der natürlich Mono- und Bimolekeln enthält) so ergibt sich:

$$\frac{p_0}{p_0'} + k\left(\frac{p_0}{p_0'}\right)^2 = 1 \quad \text{für } \xi = 0 \qquad \text{und}$$

$$\left(\frac{\pi_0}{\pi_0'}\right) + \varkappa\left(\frac{\pi_0}{\pi_0'}\right)^2 = 1 \quad \text{für } x = 0.$$

Merkwürdigerweise führt hier unsymmetrisches Rechnen zu besonders einfachen Formeln.

Um aus den Massenwirkungskonstanten die Dampfdruckkurven zu ermitteln, wollen wir nicht x und ξ als Funktion von q, sondern q und ξ als Funktion von x ausdrücken. Die Massenwirkungsgesetze in die Definitionsgleichung des wahren Molenbruches eingesetzt, ergeben:

$$x + kx^2 + \xi + \varkappa\xi^2 = 1.$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung für ξ lautet, wenn man $1 - x - kx^2$ mit a abkürzt:

$$\xi = {}^1/_2\varkappa\left(\sqrt{4\varkappa a + 1} - 1\right). \tag{1}$$

Setzt man x und das zugehörige ξ in die Definitionsgleichung des analytischen Molenbruches ein, erhält man endlich für q:

$$q = \frac{x + 2kx^2}{x + 2kx^2 + \xi + 2\varkappa\xi^2} = \frac{x + 2kx^2}{2 - x - \xi}.$$

Für ein Gemisch aus Stoffen, deren einer Bimolekeln und deren andrer Trimolekeln bildet, lauten die Gleichungen ebenso einfach:

$$\xi = {}^1/_2\varkappa\left(\sqrt{4xb + 1} - 1\right) \tag{2}$$

worin b jetzt die Abkürzung für:

---

[1]) Vgl. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 732, Gleichung (3) (1908).

$$b = 1 - x - kx^3$$ ist und:

$$q = \frac{x + 3kx^3}{x + 3kx^3 + \xi + 2\varkappa\xi^2} = \frac{x + 3kx^3}{2 - x + kx^3 - \xi}.$$

Zur Berechnung der beiden Massenwirkungskonstanten für Äthyljodid und Äthylacetat sind zwei Punkte der experimentell aufgenommenen Kurven nötig. Die zu diesen beiden Punkten gehörigen Werte seien durch die Indizes 1 und 2 unterschieden. Die verfügbaren Gleichungen lauten:

$$q_1 = \frac{x_1 + 3kx_1^3}{x_1 + 3kx_1^3 + \xi_1 + 2\varkappa\xi_1^2}$$

$$q_2 = \frac{x_2 + 3kx_2^3}{x_2 + 3kx_2^3 + \xi_2 + 2\varkappa\xi_2^2}$$

$$1 = x_0 + kx_0^3 \qquad x_1 = \frac{p_1}{p_0}, \qquad x_2 = \frac{p_2}{p_0}, \qquad x_0 = \frac{p_0}{p_0},$$

$$1 = \xi_0 + \varkappa\xi_0^3 \qquad \xi_1 = \frac{\pi_1}{\pi_0'}, \qquad \xi_2 = \frac{\pi_2}{\pi_0'}, \qquad \xi_0 = \frac{\pi_0}{\pi_0'}.$$

Wenn man $a = \frac{1}{p_0'}$, $b = \frac{k}{(p_0')^3}$, $\alpha = \frac{1}{\pi_0'}$, $\beta = \frac{\varkappa}{(\pi_0')^2}$

als Unbekannte einführt und ordnet, erhält man:

$$ap_1(q_1 - 1) + b3p_1^3(q_1 - 1) + \alpha\pi_1 q_1 + \beta 2\pi_1^2 q_1 = 0$$

$$ap_2(q_2 - 1) + b3p_2^3(q_2 - 1) + \alpha\pi_2 q_2 + \beta 2\pi_2^2 q_2 = 0$$

$$ap_0 \qquad + bp_0^3 \qquad = 1$$

$$\alpha\pi_0 \quad + \quad \beta\pi_0^2 \quad = 1.$$

Die Lösung dieser 4 linearen Gleichungen mit 4 Unbekannten ist mit Hilfe von Determinanten leicht ausführbar.

Kommt es nur darauf an, eines der beiden Konstantenpaare zu berechnen, z. B. die Konstanten a und b des Äthyljodides, so empfiehlt es sich, die Form für q zu benutzen, die ξ_{II}, resp. $\varkappa$ nicht enthält. Aus:

$$q = \frac{x + 3kx^3}{2 - x - \xi + kx^3}$$ erhält man:

$$2q = qx + q\xi - qkx^3 + x + 3kx^3$$ oder:

$$2q = x(q + 1) + \xi q + x^3 k(3 - q). \tag{3}$$

Führen wir wieder als Unbekannte a, b und α ein, erhalten wir aus (3) zunächst:

$$2q_1 = ap_1(q_1+1) + bp_1^3(3-q_1) + \alpha\pi_1 q_1$$
$$2q_2 = ap_2(q_2+1) + bp_2^3(3-q_2) + \alpha\pi_2 q_2$$

und nach Elimination von α:

$$2q_1q_2(\pi_2-\pi_1) = a[p_1\pi_2q_2(q_1+1) - p_2\pi_1q_1(q_2-1)]$$
$$+ b[p_1^3\pi_2q_2(3-q_1) - p_2^3\pi_1q_1(3-q_2)].$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$\mathrm{I} = p_1\pi_2q_2(q_1+1) - p_2\pi_2(q_2+1)$$
$$\mathrm{II} = p_1^3\pi_2q_2(3-q_1) - p_2^3\pi_1q_1(3-q_2)$$
$$\mathrm{III} = 2q_1q_2(\pi_2-\pi_1),$$

erhält man endlich für p_0':

$$p_0' = \frac{p_0^3\,\mathrm{III} - \mathrm{II}}{p_0^3\,\mathrm{I} - p_0\,\mathrm{II}}. \qquad (4)$$

Die aus den verschiedenen Punktpaaren der experimentell aufgenommenen Kurve berechneten p_0'-Werte schwanken notwendigerweise etwas, da sich die Formel für p_0' mehrfach aus Differenzen zusammensetzt. Für Äthyljodid erhält man im Mittel den Wert:

$$p_0' = 446\,\mathrm{mm}$$

d. h. wenn Äthyljodid nur aus Monomolekeln bestünde, würde es einen Dampfdruck von 446 mm haben. In Wirklichkeit kommen auf 1000 Moleküle 649 einfache und 351 dreifache oder in 1 g reinen Äthyljodides sind 0·619 g als Trimolekeln und nur 0·381 g als Monomolekeln enthalten. Durch diesen starken Gehalt an Trimolekeln sinkt der Dampfdruck auf 353·4 mm.

Es empfiehlt sich, nach der verhältnismässig einfachen Formel (4) zunächst nur den Dampfdruck der reinen Monomolekel des Äthyljodides p_0' zu berechnen und den erhaltenen Mittelwert dann erst zur Berechnung von π_0' des Äthylacetates zu verwenden. Man rechnet dabei nach der Formel:

$$\pi_0' = \frac{\pi}{2 - {}^{p}|_{p_0'} - \dfrac{{}^{p}|_{p_0'} + 2k\,({}^{p}|_{p_0'})^2}{q}},$$

π_0' ergibt sich im Mittel zu:

$$\pi_0' = 333{\cdot}5,$$

während der Dampfdruck des reinen Acetates π_0 nur 280·5 mm beträgt. Auf 1000 Moleküle reinen Acetates kommen 838 einfache und 162 Doppelmoleküle, 1 g enthält 0·72 g als Monomolekel und 0·28 g als Bimolekel.

Die Associationskonstanten k und $\varkappa$ berechnen sich hieraus zu:

$$k = \frac{x_{III}}{x^3} = 0{\cdot}42 \quad (= 0{\cdot}41951)$$

$$\varkappa = \frac{\xi_{II}}{\xi_2} = 0{\cdot}23 \quad (= 0{\cdot}22838).$$

Berechnet man mit Hilfe dieser Konstanten zunächst indirekt für die von Zawidzki gemessenen Dampfdrucke des Äthyljodides die zugehörigen Dampfdrucke des Äthylacetates und die analytischen Molenbrüche, so erhält man, wie Tabelle 1 zeigt, eine gute Übereinstimmung zwischen den Messungen und der Theorie. Die unter „gemessen" verzeichneten Werte sind durch Mittelbildung aus den Zawidzkischen Messungen erhalten.

Tabelle 1.
Äthyljodid—Äthylacetat.

Nummer	p in mm des Äthyljodides	π in mm des Äthylacetates		q in % des Äthyljodides	
		berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
1	0	—	280·5	—	0
3	54·05	250·09	250·75	10·92	11·48
5	103·1	221·2	222·1	22·25	22·88
7	155·65	187·24	187·85	36·40	36·45
9	239·2	122·5	122·5	63·1	63·4
10	296·1	68·2	67·4	82·5	82·5
11	353·4	—	0	—	100

Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Dolezalekschen Theorie ist es anschaulicher, nicht für ein vorgegebenes $p_{\text{-jod.}}$ das zugehörige $\pi_{\text{-ac.}}$ und q, sondern für ein gegebenes q die $p_{\text{-jod.}}$- und $\pi_{\text{-ac.}}$-Werte zu berechnen und mit den gemessenen $p_{\text{-jod.}}$- und $\pi_{\text{-ac.}}$-Werten zu vergleichen. Wir führen die nötige Umrechnung am einfachsten graphisch aus. Die verwendete Konstruktion zeigt Fig. 2. Hierin ist das in Fig. 1 abgegrenzte Stückchen der Dampfdruckkurve in 100facher Vergrösserung aufgetragen. Punkt A entspricht dem berechneten q und $\pi_{\text{ac.}}$ Die Dampfdruckkurve ist innerhalb des kleinen Konzentrationsintervalles die der Tangente a in Fig. 1 parallele Gerade a'. Für das gemessene q (vgl. Tabelle 1, Nr. 3), das das berechnete in unserm Falle um 0·56% übersteigt, entnehmen wir aus dem vergrösserten Diagramm den Wert 248·65 mm. Der durch die Ungenauigkeit entstehende Fehler überträgt sich bei dieser Konstruktion als Grösse zweiter Ordnung. Für die p-Werte wurde die analoge Konstruktion ausgeführt.

Die auf diese Weise erhaltenen Dampfdruckwerte sind in Tabelle 2 mit den gemessenen zum Vergleich gestellt.

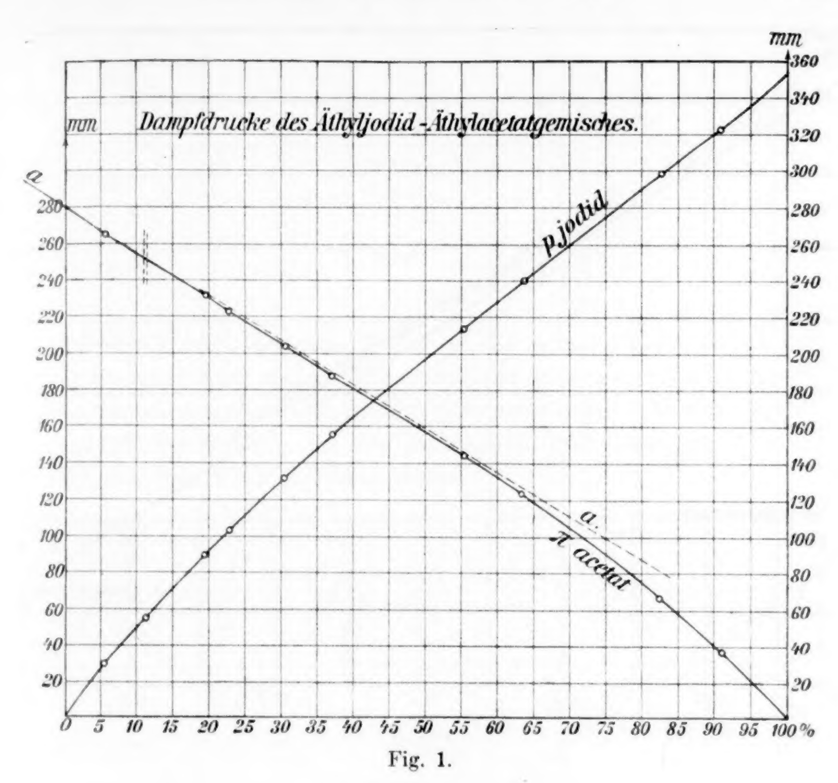


Fig. 1.

Tabelle 2.

Äthyljodid—Äthylacetat.

Nummer	q in % des Äthyljodides	p in mm des Äthyljodides		π in mm des Äthyljodides	
		berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
1	0	—	280·5	—	0
3	11·48	248·65	250·75	56·52	54·05
5	22·88	220·1	222·1	104·87	103·1
7	36·45	187·18	187·85	155·74	155·65
9	63·4	122·0	122·5	239·8	239·2
10	82·5	68·2	67·4	296·1	296·1
11	100	—	0	—	353·4

Diese gute Übereinstimmung ist nur zu erhalten, wenn man für Äthyljodid dreifache Moleküle annimmt[1]). Es bleibt noch übrig, dar-

[1]) Eine noch bessere Übereinstimmung der gemessenen und theoretisch berechneten Werte könnte man erhalten, wenn man auch noch eine Verbindung von Äthyljodid und Äthylacetat annehmen würde. Wenn die Acetat- und Jodidmoleküle mit so starken Anziehungskräften ausgerüstet sind, dass sie reichlich Bimole-

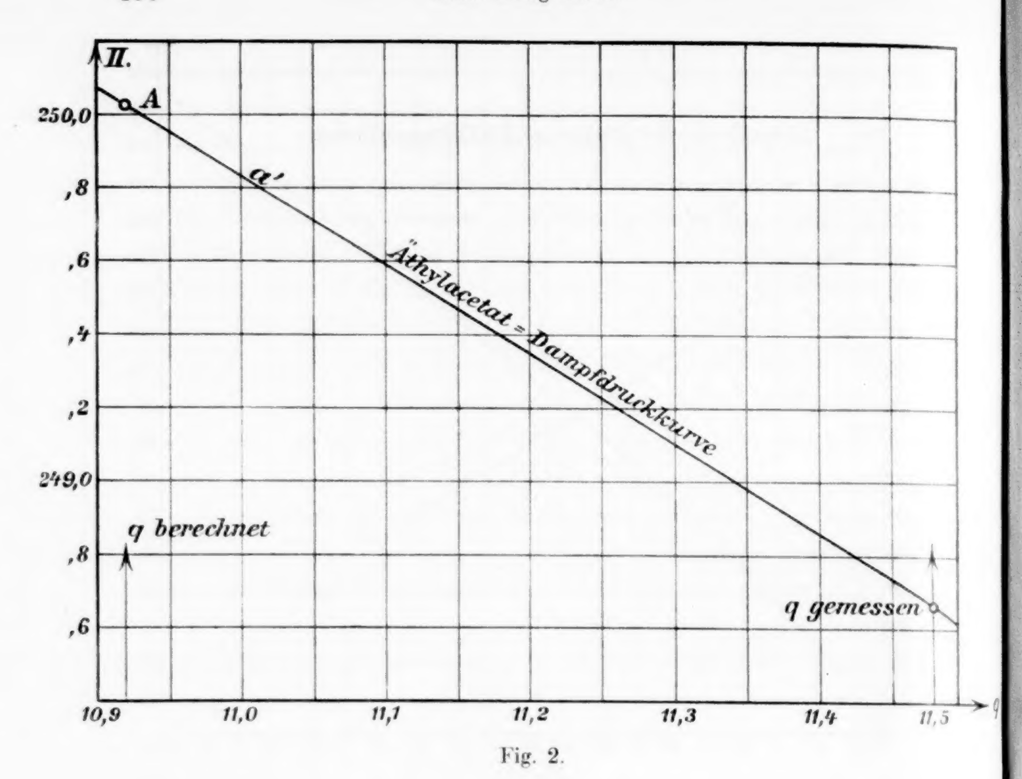


Fig. 2.

zutun, dass die Dolezaleksche Theorie zu einer solchen Annahme zwingt. Wir wollen zu diesem Zweck aus einzelnen Beobachtungen die p_0'-Werte für Äthyljodid einmal unter der Annahme von Bimolekeln (Spalte A, Tabelle 3) und einmal unter der Annahme von Trimolekeln (Spalte B) berechnen. Die Dissociationskonstanten selbst sind keine vergleichbaren Grössen, da sie einmal einer Reaktion zweiter Ordnung, einmal einer dritter Ordnung entsprechen. Den p_0'-Werten hingegen sind in beiden Fällen die Dampfdrucke direkt proportional.

keln und Trimolekeln bilden können, so ist es sogar wahrscheinlich, dass eine solche Verbindung der beiden Komponenten, wenn schon in geringer Menge vorhanden ist. Sie musste in unsern Rechnungen vernachlässigt werden, da die Genauigkeit der Messungen nicht ausreicht, die Verbindungskonstante auch nur annähernd zu ermitteln. Die geringen Abweichungen entsprechen den notwendigen Fehlerquellen der Zawidzkischen Beobachtungsweise. Zawidzki musste in dem kondensierten Destillat von dem leichtflüchtigen Stoffe prinzipiell etwas zu wenig, von den schwerflüchtigen prozentisch etwas zu viel finden, die von ihm angegebenen Dampfdrucke des Acetates müssen also notwendigerweise etwas zu niedrig, die des Jodides etwas zu hoch sein.

Tabelle 3.

Nummer	A p_0'-Jodid für Bimolekeln	B p_0'-Jodid für Trimolekeln
2	357·5	415·9
4	496·8	470·5
6	515·6	459·0
7	—	450·8
8	663·8	433·7
9	—	447·5
10	—	451·5

Tabelle 3 zeigt, dass die Werte bei der Annahme von Trimolekeln so gut konstant sind, als die Messungsfehler zulassen, während sie bei einer falschen Annahme sofort sehr stark schwanken. Hierin liegt die Beweiskraft der Theorie für die Richtigkeit ihrer Aussagen über die Konstitution von Flüssigkeitsgemischen.

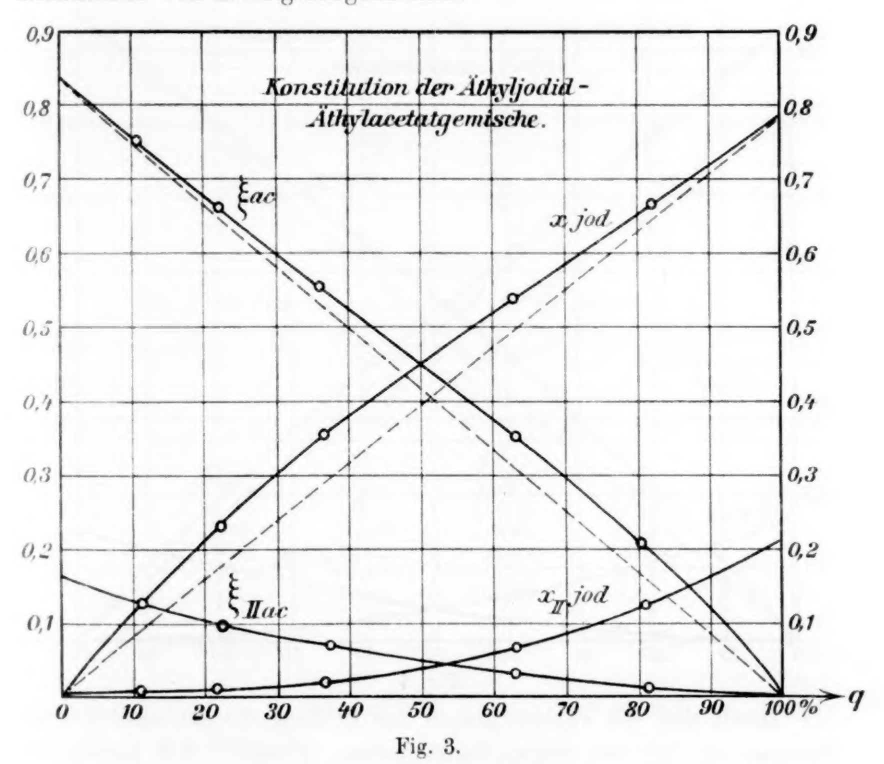


Fig. 3.

Die Zusammensetzung der Äthyljodid-, Äthylacetatgemische aus Mono-, Bi- und Trimolekeln ist aus Tabelle 4 und Fig. 3 zu ersehen. In der Tabelle 4 ist in der ersten Spalte der analytische Molenbruch

q, in der zweiten Spalte der wahre Molenbruch der Monomolekel des Äthyljodides x, in der dritten der Molenbruch der Trimolekel des Jodides x_{III}, in der vierten und fünften die Molenbrüche der Mono- und Bimolekel des Äthylacetates ξ und ξ_{II} eingetragen.

Tabelle 4.

Konstitution der Äthyljodid—Äthylacetatgemische.

Nummer	q Jodid	x = Jodid	x_{III} = (Jodid)$_3$	ξ = Acetat	ξ_{II} = (Acetat)$_2$
1	0	0	0	0·838	0·162
3	0·1092	0·121	0·0007	0·750	0·128
5	0·2225	0·231	0·005	0·663	0·100
7	0·3640	0·349	0·018	0·561	0·072
9	0·6310	0·536	0·065	0·367	0·031
10	0·8250	0·664	0·123	0·205	0·009
11	1·0000	0·792	0·208	0	0

Fig. 4.

Damit sind die Vorbereitungen zur Prüfung der Dolezalekschen Theorie, die wir uns vorgenommen hatten, beendet. Wir kennen die Konstante des Äthylacetates; die Konstante des Tetrachlorkohlenstoffes hat Dolezalek[1]) selbst zu 0·207 berechnet. Wir müssen nun mit

[1]) Loc. cit. S. 737.

diesen beiden Konstanten die Dampfdruckkurven der Äthylacetat-Tetrachlorkohlenstoffgemische richtig berechnen können.

Tabelle 5 und Fig. 4 geben analog Tabelle 4 und Fig. 3 die Konstitution der Tetrachlorkohlenstoff—Äthylacetatgemische an. Die Berechnung wurde nach Formel 2, S. 451 ausgeführt.

Tabelle 6 endlich stellt die berechneten Dampfdruckwerte mit den von Zawidzki gemessenen zum Vergleich. Es sei nochmals hervorgehoben, dass bei der Berechnung des letzten Falles den Messungen gar keine Konstanten entnommen sind, sondern aus ganz andern Mischungen erhaltene Konstantenwerte verwandt wurden. Dass trotzdem zwischen Experiment und Theorie eine so vorzügliche Übereinstimmung besteht, zeigt, dass die von uns berechneten Associationskonstanten nicht nur

Tabelle 5.

Konstitution der Tetrachlorkohlenstoff—Äthylacetatgemische.

Nummer	q_{CCl_4}	x_{CCl_4}	$x_{II\,CCl_4}$	ξ_{Acetat}	$\xi_{II\,Acetat}$
1	1·0000	0·850	0·150	0	0
3	0·7970	0·689	0·098	0·205	0·009
5	0·5840	0·526	0·057	0·380	0·033
6	0·3975	0·379	0·029	0·528	0·063
8	0·2480	0·249	0·013	0·644	0·095
9	0·1891	0·195	0·008	0·689	0·108
11	0	0	0	0·838	0·162

Tabelle 6.

Dampfdrucke der Tetrachlorkohlenstoff—Äthylacetatgemische.

Nummer	q in %	p in mm Dampfdruck des CCl_4		π in mm Dampfdruck des Acetates	
		berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
1	100	—	306·0	—	0
3	79·44	247·10	247·82	68·77	69·08
5	57·45	189·17	189·25	126·6	126·6
6	39·99	135·33	136·05	175·4	175·4
8	25·02	89·00	89·60	214·06	213·7
9	19·19	71·18	70·30	228·47	228·7
11	0	—	0	—	280·5

von der Konzentration, sondern auch von der Kombination unabhängig sind. Sie sind also nicht nur Konstanten einer Interpolationsformel, sondern, wie es die Dolezaleksche Theorie fordert, charakteristische Konstanten des Materials.

Charlottenburg, Physikalisches Institut der technischen Hochschule.

Über das elektromotorische Verhalten des Thalliums als Anode.

Erste Mitteilung.

Von

Wolf Johannes Müller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Das Studium des elektromotorischen Verhaltens von Metallen als arbeitende Anoden hat im Laufe der letzten Jahre eine grosse Reihe von wichtigen Tatsachen auf dem Gebiet ergeben, das man als „Passivität der Metalle" allgemein zu bezeichnen pflegt; ich erinnere nur an die klassischen Untersuchungen Hittorfs[1]) am Chrom, welche eine neue Epoche der Passivitätsforschung eingeleitet haben. Als eine ideale Durchführung eines solchen Studiums könnte man die Aufnahme der Stromspannungskurven einer Elektrode unter möglichster Variation der Elektrolyte und der physikalischen Bedingungen, sowie jeweiliger, genauer chemischer Bestimmung des elektrolytischen Vorganges bezeichnen. Eine derartig einheitliche Untersuchung eines Metalles im skizzierten Sinne liegt nun, trotz eifriger Arbeit auf dem Gebiet, nicht vor, sie ist auch, so lange jede neue Untersuchung eine solche Fülle von neuem, theoretisch manchmal schwer zu verwertenden Material bringt, kaum durchzuführen. Aus diesem Grunde möchte ich die Tatsachen, die ich beim Studium des Thalliums bis jetzt gefunden habe, an dieser Stelle mitteilen, es wird sich dabei zeigen, dass auch hier Tatsachen vorliegen, welche für die theoretische Deutung der Passivitätsphänomene nicht ohne Interesse sind.

In der Literatur sind über das anodische Verhalten des Thalliums nur wenige Angaben vorhanden. Lorenz[2]) hat gefunden, dass man an Thallium als Anode in Alkalilösung Thallioxyd erhält.

Versuchsanordnung und Arbeitsmethode.

Die Versuchsanordnung war im Prinzip sehr einfach und ähnelte der, die ich bei früheren Untersuchungen, z. B. von Zink und Mangan[3])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **12**, 439 (1896).
[3]) W. J. Müller, Z. f. Elektroch. **11**, **755** (1905).

benutzt hatte. An eine Elektrolysierzelle, deren einer Pol aus der zu untersuchenden Thalliumelektrode, deren andrer Pol aus einem Platinblech von 100 qcm Oberfläche gebildet wurde, konnte eine variable Spannung angelegt werden, unter 4 Volt mittels 2 Akkumulatoren und Brückendraht, über 4 Volt wurde eine Dynamomaschine über 50 Ohm geschlossen und mittels Nebenschlusses die erforderte Spannung, die durch ein Präzisionsvoltmeter kontrolliert wurde, abgenommen. Die Stromstärke wurde mittels eines empfindlichen Zeigergalvanometers, dessen Empfindlichkeit durch Shunts zwischen 1.10^{-7} und 0.2 Ampère pro Skalenteil variiert werden konnte, gemessen. Die E. K. der Thalliumelektrode wurde gegen die $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode durch Kompensation gemessen. Der Kontakt gegen die Normalelektrode wurde in bekannter Weise[1]) (Haber, Luggin) mittels einer eng anliegenden Kapillare gebildet, um den Einfluss der Stromlinien nach Möglichkeit auszuschalten. Als Nullinstrument diente ein Siemenssches Drehspulenspiegelgalvanometer, dessen Empfindlichkeit 1.10^{-8} Amp. betrug, gewöhnlich waren 10^5 Ohm in den Galvanometerkreis gelegt, die für genaue Kompensation ausgeschaltet werden konnten. Die Thalliumelektroden wurden aus grösseren, kompakten Thalliumstücken herausgeschnitten, ein Platindraht durch Erhitzen angelötet und in eine Glasröhre gefasst. Die Elektrode und das untere Ende der Glasröhre wurden mit Steinkitt und darüber mit Paraffin abgedeckt, eine Oberfläche von bestimmter Grösse wurde dann durch Abreiben freigelegt und mit etwas Schmirgelpapier blank gerieben. Die so vorbereiteten Elektroden wurden unter Wasser aufbewahrt. Das verwendete Thallium war sehr rein, 99·86 $^0/_0$, der Rest von 0·14 $^0/_0$ bestand nach Analyse aus Blei, sonstige Verunreinigungen, ausser einer kaum messbaren Menge Eisen, konnten nicht nachgewiesen werden. Die Versuche wurden nun so angestellt, dass die *Tl*-Elektrode mit ihrem Heber und die Platinelektrode in der Versuchszelle montiert wurde, diese mit dem Elektrolyten gefüllt und der Heber durch ein Zwischengefäss mit der Normalelektrode in Kontakt gebracht wurde. Sodann wurde mittels des Normalelementes die Kompensationsvorrichtung geprüft und die E. K. der Elektrode im stromlosen Zustand bestimmt. Sodann wurden, von 0·1 oder 0·2 Volt anfangend, steigende Spannungen an die Versuchszelle angelegt und jeweils die Stromstärke und Polarisationsspannung der Thalliumelektrode bestimmt. Bei jedem Potential wurde so lange gewartet, bis der stationäre Zustand erreicht war, bei Pulsationen wurden nach Möglichkeit die zusammengehörigen Werte

[1]) Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 208 (1900).

von Stromstärke und Elektrodenspannung ermittelt[1]). Die Resultate sind in Tabellen mitgeteilt. Kolonne I enthält jeweils die angelegte Spannung in Volt p, Kolonne II die Stromstärke in Milliampère i, Kolonne III die E. K. ε der Elektrode gegen die $^1/_{10}$ Normalelektrode, Kolonne IV die Beobachtungen, welche an der Elektrode gemacht wurden.

Für einige Fälle wurde die Wertigkeit, mit der die *Tl*-Elektrode in Lösung geht, durch Vergleich mit dem Silbervoltameter bestimmt. Da wegen der starken Veränderlichkeit des Thalliums an der Luft die in Lösung gehende Menge Thallium nicht durch Wägen der Elektrode bestimmt werden konnte, wurde die in Lösung gegangene Menge *Tl* nach einer titrimetrischen Methode bestimmt, die aus den bekannten oxydimetrischen und jodometrischen, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln kombiniert worden war, deren Details an a. O.[2]) mitgeteilt wurden.

Verhalten des Thalliums als Anode in Natronlauge.

Es werden zunächst Versuche bei Verwendung von norm. *NaOH* bei zwei Oberflächengrössen 0·5 und 1 qcm mitgeteilt. Die Tabellen sind in obengenannter Art eingeteilt, es sind alle beobachteten Stromstärken aufgezeichnet.

Tabelle 1.

0 = 0·5 qcm Elektrolyt $NaOH_2$.

t	p	i	ε	Bem.	t	p	i	ε	Bem.
	0	0	— 0·761		11°01′	2·0	45·5	— 0·008	
10°34′	0·4	31·5	— 0·690		3		45·5	± 0	
35		25·5	— 0·690			2·4			
37		25·5	— 0·690		4		61	+ 0·056	
	0·8	60	— 0·686		6		62·5	+ 0·048	
38		42·5	— 0·680		9		61	+ 0·037	
40		43·2	— 0·680			2·8			
	1·2	53·5	— 0·679		11		145	+ 0·07	
43		44	— 0·27		13		75	+ 0·1	
44		36·5	— 0·14		14		60	+ 0·12	Gasblasen
46		33·5	— 0·054		15		34	+ 0·6	
47		34·5	— 0·054		18		30	+ 1·14	schwankende
	1·6	58·5	+ 0·02		20	2·0	8·5	+ 0·989	Einst.
48		43	— 0·027		23		5	+ 1·035	
58		43	— 0·01		27	0	0	— 0·645	momentan zurück
	2·0	56							
59		46	+ 0·01						

[1]) Ich gebe als Elektroden- oder Polarisationsspannung stets die gesamte, gegen die Kalomelelektrode gefundene Spannung an, lasse aber noch dahingestellt, wieviel davon Polarisation, wieviel durch Übergangswiderstände bedingt ist.

[2]) W. J. Müller, Chemiker-Zeitung 1909, S. 297.

Das Verhalten bei höheren angelegten Potentialen zeigt folgende

Tabelle 2.

p	i	ε	Bem.	p	i	ε	Bem.
2·8	235	+ 0·15		2·4	42	+ 0·95	
	110	+ 0·32		2·0	14·5	+ 0·90	
	95	+ 0·76		1·6	3	+ 0·70	
	75	+ 0·89		1·4	1·5	+ 0·50	
3·2	95	+ 0·96		1·0	1	+ 0·05	
3·6	130	+ 0·99		0·7	1	— 0·125	
3·2	95	+ 0·95		0·5	0	— 0·30	
2·8	75	+ 0·95					

Dieselben Erscheinungen zeigen sich, wie die beiden folgenden Tabellen zeigen, auch bei 1 qcm Oberfläche, nur sind die Stromstärken bei gleich angelegter Spannung erheblich grösser. Ich gebe in dieser Tabelle zu jeder Spannung die stationäre Stromstärke an.

Tabelle 3.

p	i	ε	Bem.	p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·775		2·4	80	+ 0·04	Elektrode z.
0·4	37·5	— 0·688		2·8	120	+ 0·06	Teil braun
0·8	40	— 0·675		3·2	165	+ 0·08	
1·2	40	— 0·675			110	+ 0·146	
1·6	67·5	— 0·60			75	+ 0·49	schwankende
2·0	100	— 0·61			65—55	+ 1·1	Einst., Ozon-
	55	— 0·20				bis 1·35	entwicklung
	62	+ 0·05		0	0	— 0·64	

Für weitere Erhöhung des angelegten Potentials ergab sich folgende

Tabelle 4.

p	i	ε	Bem.	p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·758		2·8	65	+ 1·07	
3·2	215	± 0		2·4	38	+ 1·01	
	205	— 0·06		2·0	18	+ 0·94	
	75	+ 0·95		1·6	5	0·72	
3·6	105	+ 1·2		1·2	3·5	+ 0·31	
3·2	80	+ 1·09		0·8	5	— 0·05	
				0·5	0	— 0·29	kompensiert

Es wurde noch eine Reihe von Versuchen angestellt, welche mit geringen Variationen immer dieselben Resultate ergaben. In $^1/_{10}$-norm. *NaOH* war das Verhalten ein vollständig andres, hier war das Verhalten bis zu 10 Volt angelegter Spannung normal, d. h. die Elektrode ging als Thallosalz in Lösung. Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 5.

p	i	ε	Bem.	p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·785		6·0	155	— 0·651	
0·4	5·2	— 0·761		7·0	200	— 0·646	
0·8	7·5	— 0·753		8·0	248	— 0·638	
1·2	14·5	— 0·739		9·0	287	— 0·632	
1·6	23·5	— 0·733		10·0	348	— 0·626	
2·0	33	— 0·726		8·0	252	— 0·638	
2·8	52	— 0·704		6·0	168	— 0·646	
3·2	63	— 0·674		4·0	90	— 0·650	
3·6	75	— 0·670		2·0	42	— 0·674	
4·0	92	— 0·666		1·0	21	— 0·686	
5·0	127	— 0·657		0·5	+ 10·5	— 0·696	
				0	0	— 0·714	

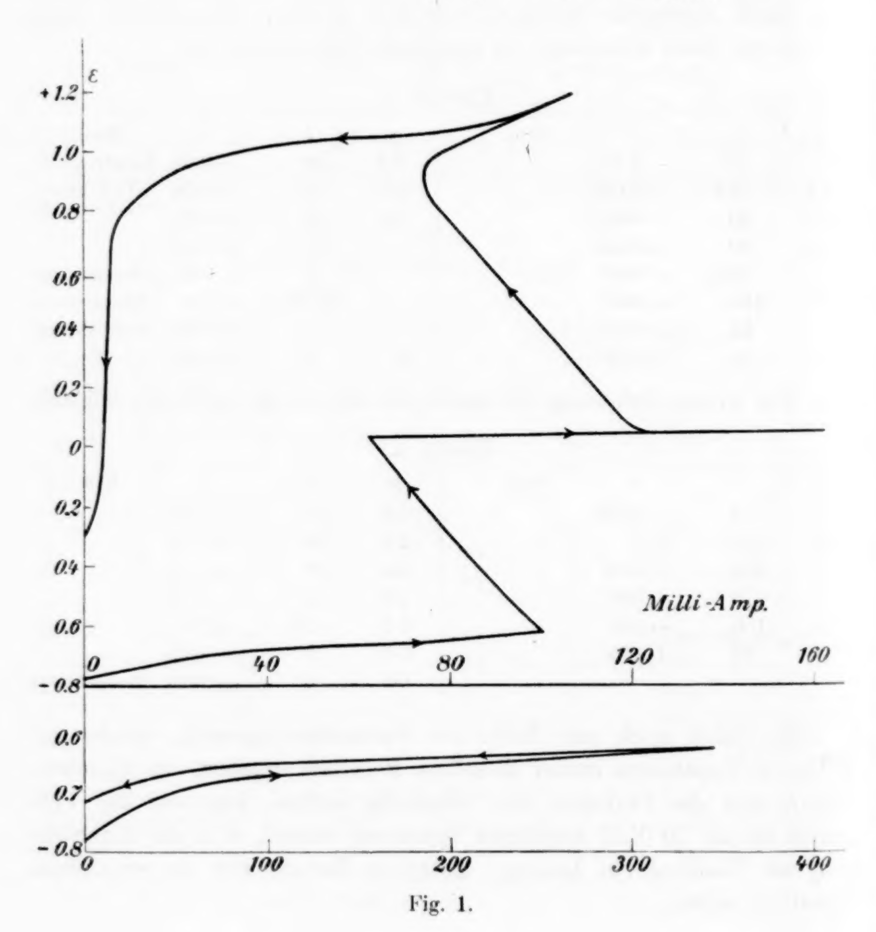


Fig. 1.

In Fig. 1 sind zwecks Erleichterung der Diskussion die Zahlen der Tabellen 3 und 4 sowie 5 graphisch in einem Stromstärkespannungsdiagramm dargestellt, die untere Kurve stellt Tabelle 5, die obere Tabelle 3 und 4 zusammen dar. Die untere Kurve, den Polarisationsverlauf in $^1/_{10}$-norm. *NaOH* darstellend, enthält keine Besonderheiten, es ist das normale Verhalten einer Elektrode, die mit konstanter Wertigkeit in Lösung geht, und zwar geht die Elektrode, wie aus der geringen Polarisationsspannung hervorgeht, mit kleinster Wertigkeit in Lösung, und zwar bis 10 Volt angelegter Spannung und 348 Milliamp. pro qcm. In *n*-Natronlauge dagegen erhält man, wie ein Blick auf die Kurve zeigt, anormale Polarisationserscheinungen, und zwar unterscheidet man leicht drei verschiedene Äste der Kurve, welche annähernd parallel zur Abszissenachse verlaufen, auf denen also die Polarisationsspannung bei Variation der Stromstärke konstant bleibt, einen bei etwa — 0·7 Volt, einen bei $\pm$ 0 Volt und einen bei etwa + 1 Volt gegen die $^1/_{10}$ Normalelektrode; dasselbe ersieht man auch, bei andrer Oberfläche, aus Tabelle 1 und 2. Welches sind nun die Vorgänge, welche diesen drei Potentialen der Thalliumelektrode entsprechen? Für das Potential — 0·7 ist wahrscheinlich, dass die Elektrode mit kleinster Wertigkeit in Lösung geht, in der Tat sieht man keinerlei Abscheidung von Oxyd, nur ist die Elektrode während des Inlösunggehens dunkel gefärbt, es fallen farblose Schlieren von Thallohydroxyd von der Elektrode herunter. Um den direkten Beweis zu führen, wurde ein voltametrischer Versuch in diesem Bereich angestellt, es ergab sich:

0·14258 *Ag* in Voltameter, 0·2717 $Tl_{\text{gef.}}$, 0·2695 $Tl_{\text{ber.}}$ als $Tl^{\cdot}$, also genügende Übereinstimmung. Der Vorgang bei etwa $\pm$ 0 Volt war schwieriger festzustellen. Der Augenschein der Elektrode ergab, dass die Elektrode das dunkle Aussehen bei Vorgang I verlassen hatte und metallisch blank war. Gleichzeitig bildeten sich an einzelnen Stellen braune Ablagerungen, die wohl nichts andres als Tl_2O_3, bzw. ein Hydrat davon sein konnten, aber es fielen auch noch farblose Schlieren, offenbar *TlOH*, von der Elektrode herunter. Es ging also die Elektrode offenbar teilweise als $Tl^{\cdot}$, teilweise als $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ in Lösung, es war deshalb von Interesse, das Verhältnis $Tl^{\cdot}:Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ beim Inlösunggehen zu bestimmen.

Eine Methode zur angenäherten Bestimmung dieses Verhältnisses konnte auf Grund der Tatsache angewandt werden, dass das Thallioxyd, welches sich auf der Elektrode bildet, fest auf dieser haftet. Benutzt man nun die oxydbedeckte Elektrode als Kathode eines Stromes bei bestimmter angelegter Spannung, etwa 0·4 Volt, so wird die Stromstärke gross sein, so lange Thallioxyd, als kräftiger kathodischer Depolarisator,

auf der Elektrode sitzt, ist dieser aufgezehrt, sinkt die Stromstärke auf wenige Milliampère, weil der dann einsetzende kathodische Vorgang eine viel grössere Spannung verbraucht. Legt man also an die Zelle zunächst eine anodische Spannung, welche genügt, den Vorgang bei ± 0 Volt herzustellen und misst die durchgehende Elektrizitätsmenge, kommutiert nach einiger Zeit und misst, eventuell bei niedriger angelegter Spannung die Elektrizitätsmenge, welche während der Periode der Depolarisation durch das gebildete Tl_2O_3 durch die Zelle hindurchgeht, so stellt das Verhältnis dieser Elektrizitätsmengen das Verhältnis der Thalliummenge, die insgesamt in Lösung gegangen ist, zu dem Anteil, der davon dreiwertig in Lösung gegangen ist, dar. Die Bestimmung der Strommengen geschah, da es sich um relative Versuche handelte, einfach so, dass das Ampèremeter alle $^1/_2$ Minuten abgelesen wurde und nachher über alle beobachteten Stromstärken summiert wurde; ich gebe zwei Versuche in extenso, für die übrigen die erhaltenen Resultate.

Tabelle 6.

t	p	i	Bem.	t	p	i	Bem.
5·24°	2·8	380	Anode	27′10″	0·8	130	Kathode
10″		245		27′30″		90	
20″		215		28′		53	
30″		165		28′30″		32·5	
40″		115		29′		15	
25		80		29′30″		5	
26		50			Summe	118	
	Summe	243					

$$\frac{\Sigma i a}{\Sigma i k} = \frac{243}{118} = 2{\cdot}06.$$

Tabelle 7.

t	p	i	ε	Bem.	t	p	i	ε	Bem.
5°51′	2·8	450	0·58		6°03′	0	0	— 0·35	
52		270	0·00			0·4	80	— 0·68	
53		175	— 0·02		6°07′		80	— 0·685	
55		145	+ 0·04		8		55	— 0·695	
57		125	+ 0·09		10		55	— 0·695	
6°01		90	+ 0·7		11		50	— 0·733	
	Summe	1593			13		45	— 0·76	
					14		40	— 0·80	
					15		30	— 0·86	
					16		15	— 1·01	
					16·2		10		
						Summe	756		

$$\frac{\Sigma i a}{\Sigma i k} = 2{\cdot}1.$$

Bei andern Versuchen ergab sich $\frac{\Sigma \iota a}{\Sigma \iota k}$ = Summe der anodisch aufgewandten Elektrizitätsmenge: der Summe der kathodisch depolarisierten Strommenge 1·8, 1·6, 1·9, 2·1, 2·06, im Mittel ungefähr 2 : 0 ± 0·2. Es geht demnach das Thallium in n-Natronlauge bei dem Potential ± 0 mit der Wertigkeit 2 in Lösung. Natürlich sind die Fehler, die bei dieser Bestimmungsart auftreten, verhältnismässig gross. Einmal wird die Elektrode nicht momentan in den Zustand, der durch das Potential ± 0 charakterisiert wird, kommen, das würde zu einer Vergrösserung des Bruches $\frac{\Sigma \iota a}{\Sigma \iota k}$ führen, ebenso würde dieser vergrössert werden, wenn von der Elektrode etwas Tl_2O_3 verloren geht. Ich hoffe, bald über genauere Versuche mit Hilfe des Silbervoltameters berichten zu können, welche dann gestatten werden, dieses Verhältnis, das von gewisser theoretischer Bedeutung zu sein scheint, mit möglichst grosser Genauigkeit zu bestimmen. Jedenfalls ist durch die Versuche festgestellt, dass das Thallium bei dem Potential ± 0 mit einer höhern Wertigkeit, wahrscheinlich 2, in Lösung geht. Der Vorgang wäre also:

$$2\,Tl + 4\,F \rightarrow 2\,T^{\cdot\cdot} \rightarrow Tl^{\cdot} + Tl^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Auf dem dritten Ast der Kurve bei + 1·1 Volt wurde der Vorgang nur qualitativ festgestellt; es entwickelt sich an der Elektrode, die vollständig mit braunem Oxyd bedeckt ist, ozonhaltiger Sauerstoff, bei Rückgang mit dem angelegten Potential kehrt man auf einer Kurve zurück, die der Entwicklung von Sauerstoff an der Elektrode entspricht. Der Punkt — 0·3, an welchem die Elektrode vollsändig kompensiert ist, entspricht dem Oxydationspotential, das Tl_2O_3 auf einer unangreifbaren Elektrode in alkalischer Lösung zeigt. Jonas[1]) fand hierfür in guter Übereinstimmung für den Thalliumakkumulator zwischen 0·53 und 0·63 Volt, während sich aus unsern Zahlen rund 0·8 — 0·3 = 0·5 Volt ergibt.

Überlässt man jetzt die Elektrode sich selbst, kehrt sie nach längerer oder kürzerer Zeit, je nach der „Formierungsdauer", in den ursprünglichen Zustand zurück. In folgenden Tabellen gebe ich einige Beispiele des Abklingens, in Fig. 3, S. 474, stellt die untere Kurve eine dieser Abklingungskurven in alkalischer Lösung dar.

Tabelle 8.

t	ε	Bem.
5·13°	— 0·400	
14	— 0·418	
15	— 0·490	Nach 5 Min. Spannung auf — 0·635

[1]) Z. f. Elektroch. **9**, 523 (1903).

t	ε	Bem.
16	— 0·646	
18	— 0·645	
21	— 0·645	
30	— 0·650	Elektrode noch braun

Tabelle 9.

t	ε	Bem.	t	ε	Bem.
0′	— 0·290		20′	— 0·656	
1	— 0·310		26	— 0·657	
2	— 0·323		33	— 0·662	
3	— 0·332		42	— 0·675	
4	— 0·340		48	— 0·707	Elektr. grau
5	— 0·349		52	— 0·713	
6	— 0·370	Elektr. braun	59	— 0·725	
7	— 0·510		67	— 0·727	blank
7·2	— 0·620				
8	— 0·658				
11	— 0·658				

Tabelle 10.

t	ε	Bem.	t	ε	Bem.
0′	— 0·305		8′	— 0·432	
1	— 0·317		8·5	— 0·490	
2	— 0·320		9	— 0·649	
3	— 0·327		10	— 0·655	
4	— 0·342		12	— 0·658	
5	— 0·359		14	— 0·662	
6	— 0·372		19	— 0·697	
7	— 0·394		26	— 0·724	

Für das Erhalten derartiger Abklingungskurven war eine längere Dauer der Polarisation bei + 1 Volt notwendig. Man sieht leicht, dass 3 Gebiete, die durch Knickpunkte voneinander getrennt sind, vorhanden sind: 1. bei etwa — 0·3 bis 0·4 Volt, 2. bei — 0·65 Volt, 3. bei — 0·7 Volt. Diese Versuche ähneln den Versuchen, die Lorenz[1]) über das Abklingen von formierten Bleielektroden angestellt hat. Die Diskussion möchte ich auf einen späteren Teil der Abhandlung, wo die Resultate insgesamt theoretisch diskutiert werden sollen, verschieben; ich bemerke nur, dass für die mit braunem Oxyd bedeckte Elektrode zwei Potentiale, — 0·3 und — 0·65 Volt, vorliegen.

Verhalten der Thalliumanode in verdünnter Schwefelsäure.

Die Versuche in Schwefelsäure wurden mit norm. und $^1/_{10}$-norm. Säure angestellt. Ich teile zuerst die Versuche, die bei geringeren an-

[1]) Z. f. Elektroch. **15**, 157 (1909).

gelegten Potentialen angestellt sind, mit, weil hier eine eigentümliche Erscheinung, welche meines Wissens noch nicht beachtet wurde, sich herausstellte. Steigert man nämlich die an eine solche Elektrode angelegte Spannung, so kommt man bald zu einer Grenze, wo weitere Steigerung der Spannung keine Erhöhung der Stromstärke mehr zur Folge hat, diese bleibt vielmehr unter Pulsationen konstant. Unter gleichen Umständen ist diese Grenzstromstärke, wie ich sie nennen will, der Oberfläche der Elektrode proportional. Rühren erhöht sie sehr stark. Gewöhnlich beobachtet man beim Anlegen eines höheren Potentials ein starkes Ansteigen der Stromstärke, welche jedoch rasch auf den stationären oder pulsierenden Wert zurückgeht.

In $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure ist die Grenzstromstärke etwas kleiner als in norm. Schwefelsäure.

Tabelle 11.

0 = 1 qcm, nicht gerührt.

p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·816	Elektrolyt norm. H_2SO_4
0·4	34	— 0·457	
0·8	34	— 0·185	i schwankt
1·2	35	+ 0·162	um etwa
1·6	35	+ 0·490	2—5 M. A.
2·0	33	+ 0·876	
2·4	33	+ 1·23	
0	0	— 0·806	

Tabelle 12.

0 = 1 qcm, gerührt, Elektr. norm. H_2SO_4.

p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·816	
0·4	60	— 0·775	
0·8	120	— 0·739	
1·2	130	— 0·529	
1·6	125	— 0·03	
2·0	140	+ 0·203	
2·4	145	+ 0·60	
2·8	145	+ 1·015	
3·2	145	+ 1·45	
0	0	— 0·823	

Tabelle 13.

0 = 0·5 qcm, nicht gerührt.

p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·812	Elektrolyt norm. H_2SO_4
0·4	21	— 0·647	
0·8	20	— 0·28	
1·2	21	+ 0·11	
1·6	22	+ 0·50	
2·0	20	+ 0·89	Zerstäubungs-
2·4	20	+ 1·24	erscheinungen
2·8	18	+ 1·65	
3·2	19	+ 2·08	
3·6	17	+ 2·48	
0	0	— 0·294	

Tabelle 14.

0 = 0·25 qcm, nicht gerührt.

p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·819	Elektrolyt norm. H_2SO_4
0·4	10	— 0·45	
0·8	9	— 0·06	
1·2	9	+ 0·35	
1·6	9	+ 0·75	
2·0	10	+ 1·12	
2·4	9	+ 1·48	
3·2	8·5	+ 1·84	
3·6	9	+ 2·27	
			abgestellt

Tabelle 15.

0	ig	$\frac{ig}{0}$
1	34	34
0·5	20	40
0·25	9	36
		Mittel 37

Tabelle 16.
0 = 1 qcm, nicht gerührt.
Elektrolyt $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4.

p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·794	
0·4	9	— 0·745	
0·8	16·5	— 0·734	
1·2	26	— 0·733	
1·6	36	— 0·72	
2·0	31	— 0·43	
2·4	30	+ 0·12	
2·8	29·5	+ 0·57	
3·2	31	+ 0·99	
3·6	34	+ 1·28	
2·0	31	— 0·27	
1·2	27	— 0·736	
0·4	10·5	— 0·760	
0	0	— 0·786	

Tabelle 17.
0 = $^1/_2$ qcm, nicht gerührt.
Elektrolyt $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4.

p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·777	
0·4	8·5	— 0·639	
0·8	16	— 0·50	
1·2	16	— 0·12	
1·6	15·5	+ 0·32	
2·0	15	+ 0·71	
2·4	16·5	+ 1·06	
2·8	14·5	+ 1·45	
3·2	16·5	+ 1·72	
2·0	15·5	+ 0·71	
1·6	15·5	+ 0·30	
0	0	— 0.764	

Tabelle 18.

0	ig	$\frac{ig}{0}$
1	31	31
0·5	16	32

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in der Tat bei ruhendem Elektrolyten eine einfache Beziehung zwischen der Oberfläche und der Grenzstromstärke vorhanden ist, die Änderung der Konzentration der Schwefelsäure von norm. auf $^1/_{10}$-norm. verringert die Grenzstromstärke im Mittel nur von 37 auf 31·5, also nicht sehr viel. Dagegen hat Rühren des Elektrolyten, wie Tabelle 12 zeigt, einen sehr grossen Einfluss, die Grenzstromstärke steigt von 37 auf 145 Milliampère, also beinahe auf das Fünffache.

Die Grenzstromstärke zeigt, wie man leicht sieht, alle Eigenschaften, die durch die Schule Nernsts[1]) für den Reststrom gefunden wurden, nur handelt es sich um eine andre Grössenordnung der Stromstärke.

[1]) Vgl. Nernst und Merriam, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 235 (1905) Weigert, Z. f. Elektroch. **12**, 377 (1906) u. a.

Es ist also wahrscheinlich, dass es sich hier auch um einen Vorgang in der Grenzfläche des Elektrolyten handelt. Da man beim Aufsteigen und Absteigen mit dem angelegten Potential angenähert dieselben Werte erhält, handelt es sich offenbar um einen besondern Fall normaler Polarisation, d. h. das Metall geht dabei mit der kleinsten Wertigkeit in Lösung. Dies wurde auch durch einige voltametrische Versuche unter den Bedingungen, die den Tabellen entsprechen, bewiesen.

Tabelle 19.

	p	Ag gef.	Tl gef.	Tl ber.
$^1/_{10}$-norm. H_2SO_4	0·2	0·1346	0·2650	0·2554
	2·0	0·3822	0·7255	0·7228
norm. H_2SO_4	0·2	0·1075	0·2077	0·2033

Die Werte $Tl_{\text{ber.}}$ sind für einwertiges Inlösunggehen aus der Silbermenge berechnet, die Abweichungen betragen nicht mehr als 1 %, was bei dem leichten Inlösunggehen des Thalliums genügend ist.

Was bewirkt nun das Eintreten der Grenzstromstärke? Bei höheren Potentialen sieht man, wie die Elektrode sich zuerst dunkel, dann weiss färbt, d. h. es scheidet sich auf der Elektrode Thallosulfat in Substanz ab. Hierdurch ist das Eintreten der Grenzstromstärke vollständig erklärt. Die Stromstärke steigt solange nach dem Ohmschen Gesetz, bis die Löslichkeitsgrenze des entstehenden Salzes überschritten wird. Ist das der Fall, scheidet sich das Salz auf der Elektrode ab, dadurch wird die wirksame Oberfläche der Elektrode verkleinert, d. h. das Salz wirkt als eine Schicht von bestimmtem Übergangswiderstand, es kann im stationären Zustand immer nur eine solche Strommenge durchgehen, als durch Diffusion Salz von der Oberfläche weggelöst wird, d. h. die Grenzstromstärke ist ein Diffussionsphänomen. Demgemäss haben wir auch, wie beim Reststrom, Proportionalität mit der Elektrodenoberfläche, und Vergrösserung des Grenzstromes durch Verkleinerung des Diffusionsweges durch Rühren. Qualitativ sind die Tatsachen alle im Einklang mit der hier aufgestellten Hypothese, ich hoffe gelegentlich einmal auch die quantitative Bearbeitung dieses Problems angreifen zu können.

Andre Erscheinungen erhält man, wenn man ein höheres Potential, von 3·6 Volt aufwärts, längere Zeit an die Thalliumanode anlegt. Es tritt dann Sauerstoffentwicklung, Bildung von gefärbten Niederschlägen, sowie vollständig verschiedener Rückgang des Potentials, kurz, anormale Polarisation ein. In folgenden zwei Tabellen sind die Erscheinungen in norm. H_2SO_4, sowie in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 geschildert.

Tabelle 20.

$O = 0·6$ qcm. Elektrolyt norm H_2SO_4.

p	i	ε	Bem.	p	i	ε	Bem.
0	0	−0·862		3·6	40	2·9	
0·4	25	−0·248	weisses Salz auf der		81	2·8	lebhafte Ozonentwicklung
0·8	24	+0·081	Elektrode	4·0	156	3·0	Elektrode zum
1·2	23·5	+0·466	Pulsation				Teil blank,
1·6	50	+0·854					gelbes krist.
	24			4·4	220	3·1	Salz, braune
2·0	13	+1·338		4·0	200	2·8	Flecke
2·4	10	+1·754	Pulsation	3·0	66	2·3	
	30	+1·616			42		
2·6	15	2·2		2·4	16	1·8	geht weiss in
3·2	51	2·6	Elektrode vollständig weiss	2·0	15	1·4	Lösung, wieder normal
	18						

Wie aus der Tabelle hervorgeht, tritt bei $p = 3·6$ Volt die anormale Polarisation ein. Die Elektrode geht immer noch in Lösung, das Produkt sind gelbe Kriställchen, die beim Lösen in Wasser und Ver-

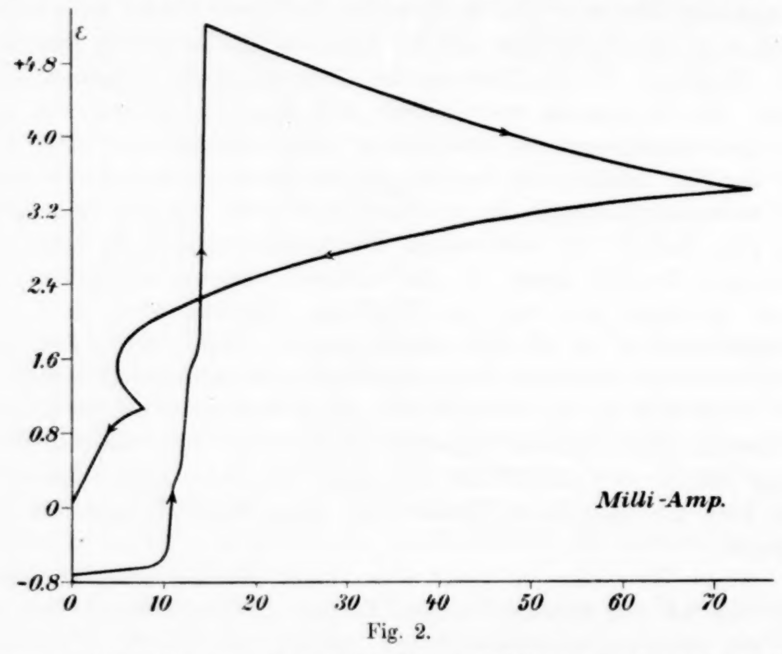


Fig. 2.

setzen mit verdünntem Ammoniak braune Färbung ergeben, also offenbar Thallium in höherwertiger Form enthalten. Die gelbe Farbe weist auf Thallo-Thallisulfat hin, bis jetzt konnte eine zur Analyse hinreichende

Menge des Produktes nicht erhalten werden, auch hat die voltametrische Bestimmung der Wertigkeit Schwierigkeiten, da ausser dem Thallium noch der Sauerstoff und das Ozon, das sich entwickelt, bestimmt werden müssen, ich hoffe jedoch, später die hier vorliegende Aufgabe lösen zu können.

In $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 verläuft die Elektrolyse anders, es kommt nicht zur Bildung des gelben Salzes, sondern es tritt im Gebiete der anormalen Polarisation Abscheidung von Thallioxyd, bezw. Hydroxyd, ein. Folgende Tabelle enthält die Resultate einer derartigen Messreihe.

Tabelle 21.

Elektrolyt $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4.

p	i	ε	Bem.	p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·771		6·0	15	+ 4·9	
0·4	7·5	— 0·743			36	+ 4·4	Es fallen Schlie-
0·8	10·0	— 0·612					ren, die bräun-
1·2	10·8	— 0·332			48	+ 4·07	lich aussehen
1·6	11·0	— 0·050	Elektrode pul-		72	+ 3·5	Elektrode zur
2·0	12·0	+ 0·544	siert zwischen				Hälfte blank
2·4	12·5	0·785	12 u. 17 Milli-	4·0	24·5	+ 2·73	Elektrode braun
	14·0	0·695	ampère	3·6	15·5	+ 2·25	bedeckt
2·8	12·5	+ 1·238		3·2	7·8	+ 1·95	Ozonentwick-
	15·5			2·8	4·5	+ 1·63	lung
3·2	12·5	1·671		2·4	8·5	+ 1·09	
	15·1			2·0	4·0	+ 0·896	
3·6	12	1·994		1·6	3·0	+ 0·580	
	16·5			1·2	1·5	+ 0·258	
4·0	12·7	+ 2·4		1·02	± 0	+ 0·221	kompensiert
	16·5						

Die Zahlen der Tabelle 20 sind in Fig. 2 dargestellt.

Man sieht hier deutlich das Ansteigen der Grenzstromkurve, der Einfachheit halber sind nur die untern Werte der Pulsation eingezeichnet, hier ist die anormale Polarisation mit einem starken Anstieg der Stromstärke und Sinken des Elektrodenpotentials verbunden, die Rückkehrkurve ist auch hier gänzlich von der Kurve des Heraufgangs verschieden. Auf dem Teil, wo die Stromstärke wächst, geht die Elektrode, wie aus der Oxydabscheidung und Färbung der herabfallenden Schlieren hervorgeht, mit höherer Wertigkeit in Lösung, auch hier steht die genaue Bestimmung noch aus, auf der Kurve des Rückgangs scheint, wie in alkalischer Lösung, Sauerstoff- und Ozonentwicklung der Hauptvorgang zu sein. Der Endpunkt + 0·22 Volt entspricht dem Oxydationspotential des Thallioxydes auf einer unangreifbaren Elektrode in saurer Lösung, es ist demgemäss etwa 0·5 Volt edler als dasselbe

Potential in norm. $NaOH$. Überlässt man die Elektrode sich selbst, so sieht man, wie in alkalischer Lösung, dass das Oxyd aufgezehrt wird, damit ist ein Rückgang des Potentials verbunden, ein Beispiel hierfür gibt folgende Tabelle, die den Rückgang einer Elektrode darstellt, die 1 Stunde lang mit 6 Volt und 30—40 M. A. anodisch polarisiert wurde.

Tabelle 22.

Erscheinungen in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4.

t	ε	t	ε	t	ε
0	+ 0·222	11	+ 0·159	17·5	— 0·626
1	+ 0·192	11·5	+ 0·127	18	— 0·626
2	+ 0·188	12	+ 0·118	20	— 0·650
3	+ 0·188	12·5	+ 0·083	22	— 0·675
4	+ 0·216	13	+ 0·030	24	— 0·699
5	+ 0·212	14	— 0·018	26	— 0·745
7	+ 0·196	15	— 0·107	28	— 0·758
8	+ 0·196	16	— 0·212	34	— 0·777
10	+ 0·180	16·5	— 0·329	36	— 0·794
		17	— 0·566		

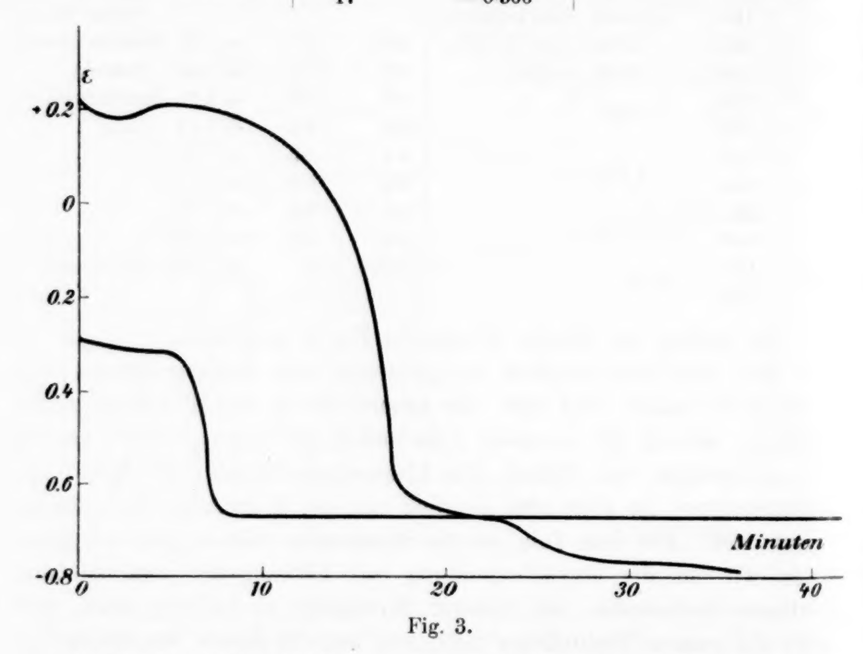


Fig. 3.

In Fig. 3 sind die Abklingungskurven in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4, sowie eine der oben mitgeteilten in norm. $NaOH_1$ graphisch aufgezeichnet. Man sieht auch hier bei der Schwefelsäure deutlich 2 Hauptknickpunkte, bei + 0·2 und etwa — 0·62, entsprechend dem Potential des Thallioxydes

auf der zuerst unangreifbaren, nachher angreifbaren Elektrode. Zur Vervollständigung des Materials wurde die Polarisationskurve in norm. Na_2SO_4 aufgenommen, ich teile ebenfalls eine solche als Beispiel mit. Auch hier haben wir das Ansteigen auf der Grenzkurve, dann anormale Polarisation unter Inlösunggehen mit höherer Wertigkeit und endlich den Rückgang auf einer Kurve, die der Sauerstoff-, bzw. Ozonentwicklung an der unangreifbaren Elektrode entspricht.

Tabelle 23.

0 = 0·6 qcm. Elektrolyt norm. Na_2SO_4.

p	i	ε	Bem.
0	0	— 0·825	
0·4	7·5	— 0·767	
0·8	11·5	— 0·765	
1·2	21	— 0·745	
1·6	20·5	— 0·548	
2·0	21·5	± 0	
2·4	21	+ 0·392	
2·8	21	+ 0·751	
3·2	21·5	+ 1·157	
3·6	22	+ 1·521	
4·0	27	+ 2·01	
4·4	29·5		
4·4	34·5	2·15	es bilden sich braune Punkte

p	i	ε	Bem.
4·8	42·5 52	+ 2·4	gelbbraune Schlieren, schwache Gasentwicklung
5·2	51	+ 2·55	
	45	+ 2·8	Schlieren schwächer, Ozonentwicklung
4·8	34·5	+ 2·6	
4·0	17·5	+ 2·05	
3·6	10·7	+ 1·83	
3·2	7·0	+ 1·47	
2·8	4·0	+ 1·368	
2·0	3·5	+ 6·859	
1·2	1·5	+ 0·201	
0·82	0	— 0·05	kompensiert

In beifolgender Fig. 4 sind die Verhältnisse dieser Tabelle graphisch dargestellt.

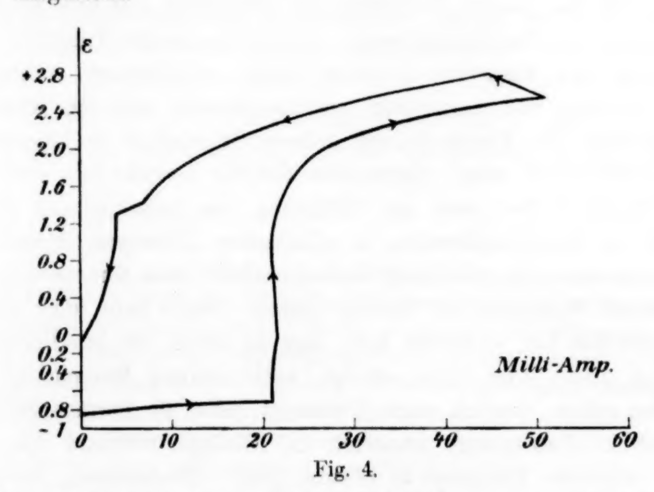


Fig. 4.

Man sieht leicht, dass es sich auch hier um anormale Polarisation handelt, wir haben 4 Vorgänge: erstens Ansteigen nach dem Ohm'schen

Gesetz bis 21 M. A. und — 0·745, dann Grenzstrom an der niedrigwertig in Lösung gehenden Elektrode bis + 2·01 Volt, dann höherwertig Inlösunggehen bis 52 M. A. und 2·5 Volt, dann Verhalten als unangreifbare Elektrode beim Rückgang. Der Endpunkt — 0·05 Volt liegt zwischen dem in saurer Lösung + 0·22 und dem in alkalischer — 0·3, entsprechend der Verschiebung des Oxydationspotentials einer Oxydelektrode mit der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration.

Theoretische Betrachtungen.

Die anormale Polarisation, welche Thalliumanoden nach dem beigebrachten experimentellen Material in verschiedenartigen Elektrolyten zeigen, kann nach dem allgemein üblichen Sprachgebrauch als passives Verhalten der Thalliumanoden bezeichnet werden. Demgemäss hätten wir für Thalliumanoden 3 verschiedene Zustände, den aktiven Zustand, dem ein Inlösunggehen mit kleinster Wertigkeit entspricht, der bei geringen Stromdichten und kleinen angelegten Potentialen, sowie im natürlichen Zustand vorhanden ist, einen passiven Zustand I, der bei höheren angelegten Potentialen und höheren Stromdichten vorhanden ist und durch Inlösunggehen der Thalliumanode mit höherer Wertigkeit charakterisiert ist, endlich den passiven Zustand II, der bei ganz hohen Stromdichten und angelegten Potentialen eintritt und durch eine Bedeckung der Elektrode mit Oxyd und Sauerstoff, bzw. Ozonentwicklung an der jetzt unangreifbaren Elektrode charakterisiert ist. Vergleichen wir das passive Verhalten des Thalliums mit den vorgeschlagenen Typen von Passivitätstheorien, so sind diejenigen Theorien, welche den Grund der Passivität in einer nicht metallischen, schützenden Schicht suchen, von vornherein auszuschliessen, weil im ersten passiven Zustand die Elektrode mit höherer Wertigkeit in Lösung geht, also keinesfalls von einer schützenden Schicht bedeckt sein kann. Herr Erich Müller[1]) hat zwar zur Erklärung der verschiedenen passiven Zustände an Kupferelektroden in alkalischen Lösungen angenommen, dass sich jeweils Oxydschichten bilden, welche dann ihrerseits anodisch mit höherer Wertigkeit in Lösung gehen. Stellt man aber derartige Oxydelektroden her, so findet man, dass an ihnen ein anodisches Inlösunggehen nicht oder kaum erfolgt, nicht einmal Mangansuperoxydelektroden gehen, wie ich mich überzeugt habe, als Permanganat, bzw. Manganat in Natronlauge anodisch in Lösung, während das Metall Mangan leicht als Manganat in Lösung geht. Ebensowenig konnte ich

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 133 (1907).

an Kupferoxydulelektroden, die ich zu diesem Zwecke herstellte, ein Inlösunggehen bemerken.

Es müsste also mindestens nachgewiesen werden, dass frisch gebildete Oxyde sich in dieser Beziehung anders verhalten, als fertig hergestellte. Theoretisch ist es ausserdem nach der Theorie der metallischen Leitung von Metalloxyden sehr unwahrscheinlich, dass sie anodisch in Lösung gehen, man vergleiche hierzu die Ausführungen von Königsberger[1]. — In unserm Falle kommt eine intermediäre Oxydbildung um so weniger in Betracht, als in alkalischen, wie in sauren Lösungen — das ist der Vorteil beim Thallium — das primär sich bildende Thallohydroxid, bzw. -Salz löslich ist, anderseits aber, wenn es sich abscheiden sollte, keinen leitenden, sondern, des Salzwertes der Verbindung entsprechend, unter allen Umständen einen nichtleitenden Überzug bilden würde. Aus demselben Grund, weil die passive Elektrode in Lösung geht, kann auch die Sauerstoffschicht, bzw. Legierungstheorie von Belk[2] und später Fredenhagen[3] nicht zur Erklärung der hier vorliegenden Phänomene herangezogen werden. Ich brauche also hier auf diese Theorie nicht näher einzugehen, möchte aber doch erklären, dass ich sie auch in den Fällen, in denen Herr Fredenhagen sie für hinreichend hält, nicht als vollkommene Erklärung der Tatsachen betrachten kann, ich hoffe, gelegentlich noch einmal mich eingehender damit befassen zu können. Einen Ausdruck der Tatsachen ergibt die Reaktionsgeschwindigkeitsauffassung, es wird eben jeweils die Geschwindigkeit der Reaktion, welche nicht mehr erfolgt, gleich 0, während eine andre einen endlichen Wert erreicht. Sie gibt aber keinen Grund an, warum die Vorgänge mit steigender Stromdichte mit verschiedener Geschwindigkeit einsetzen. Eine Vorstellung hierüber gibt meines Erachtens nur die Metalltheorie in der speziellen

[1] Z. f. Elektroch. **15**, 97 (1909).

[2] Diss. Halle 1888.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 1 (1908). — Herr Fredenhagen möchte zwar den Namen Passivität nur für solche Fälle reservieren, die er mit der Sauerstoffschichttheorie erklären zu können glaubt, so lange aber die Meinungen über die Reichweite der verschiedenen Passivitätstheorien noch nicht geeinigt sind — mit andern Worten, so lange die verschiedenen Passivitätstheorien als Arbeitshypothesen neben einander berechtigt sind und eine Einigung noch nicht erzielt ist, halte ich es für besser, den Namen Passivität in möglichst allgemeiner Fassung für alle Phänomene verschiedenartigen Inlösunggehens von Metallen und anormaler Polarisation beizubehalten. Gelingt es, aus diesem grossen Gebiete ein Bestimmtes rein herauszuschälen, so würde es der allgemeinen Verständigung halber besser sein, hierfür einen neuen Namen zu wählen.

Form[1]), die ich ihr gegeben habe, es ergibt sich aus ihr eine einfache Darstellung der Tatsachen. Nach dieser Theorie ist das passive Verhalten die Folge einer Umwandlung im Metall, und zwar einer weitergehenden Dissociation der Metallionen unter Einfluss einer Elektronenverdünnung an der Anode[2]). Dazu muss eine bestimmte Stromdichte in der Grenzfläche vorhanden sein. Diese Stromdichte muss genügen, um in der metallischen Grenzschicht ein Potentialgefälle von der Grössenordnung der Kontaktpotentialdifferenz zweier Metalle hervorzubringen. Berechnet man diese Stromstärke pro qcm, so erhält man ausserordentlich hohe Werte. Die Versuche am Thallium zeigen nun aber, dass von der ganzen Oberfläche nur ein sehr kleiner Teil wirklich in Betracht kommt. In allen Fällen, wo wir hier Passivierung beobachtet haben, trat zuerst das Phänomen der Grenzstromstärke ein. Hierbei

[1]) W. J. Müller, Zeittchr. f. physik. Chemie **48**, 577 (1904).

[2]) In meiner ersten Abhandlung (loc. cit.) habe ich den anodischen Vorgang an einer unangreifbaren Elektrode so dargestellt, dass positive Elektronen aus der Elektrode austreten und die ankommenden Anionen absättigen. Nach der immer mehr durchdringenden, unitarischen Auffassung der Elektrizität wäre dies so zu modifizieren, dass an einer unangreifbaren Anode das ankommende Anion sein negatives Elektron abgibt, an der Kathode geschieht die Entladung durch Übertritt von negativen Elektronen an die ankommenden Kationen. Diese Auffassung berührt jedoch die Vorstellung nicht, dass in der Anode eine Verdünnung, in der Kathode eine Anhäufung von negativen Elektronen eintreten kann, welche zu einer Dissociation der Metallionen, bzw. Anlagerung an die Metallionen, d. h. Passivierung oder Aktivierung, führen kann. Ich möchte hier die Gelegenheit ergreifen, um einen Einwand, den Herr Fredenhagen erhoben hat, kurz zu besprechen. Herr Fredenhagen wendet ein, „dass bei der kritischen Umwandlungsdichte der Elektronen dem Metall auch wahrscheinlich sehr erhebliche Energiemengen zugeführt, bzw. entzogen werden müssten, um die der Energieinhalt der Metallinaktifikationen verschieden ist.“ Dieser Energiebetrag könnte gemessen werden durch die Potentialdifferenz passives Metall — aktives Metall, also eine Kontaktpotentialdifferenz. Nach dem, was wir über Kontaktpotentialdifferenzen wissen — direkt sind diese der Messung nicht zugänglich, Thomson hat aus dem Peltiereffekt Zahlen berechnet, die in der Grössenordnung von 0·001—0·0001 Volt sind, — sind diese sehr klein. Elektronentheoretisch berechnen sie sich nach einer Konzentrationskettenformel aus dem Elektronengehalt der beiden Metalle. Da nun, wie man leicht zeigen kann, der absolute Elektronengehalt der aktiven und passiven Metallschicht keine sehr erhebliche Differenz aufzuweisen braucht oder, da man ohne jede Voraussetzung mit einiger Berechtigung annehmen kann, dass im Falle aktives-passives Metall die Kontaktpotentialdifferenz von der gleichen Grössenordnung, wie bei verschiedenen Metallen sein wird, so sind die Energiemengen, die zur Umwandlung aktives-passives Metall verbraucht, bzw. geliefert werden, sehr klein gegen die Energiemengen, die bei der Elektrolyse insgesamt aufgewandt, bzw. geliefert werden. Damit hoffe ich gezeigt zu haben, dass der Einwand des Herrn Fredenhagen die Möglichkeit der Durchführung der Theorie nicht berührt.

bedeckt sich die Elektrode zum grössten Teil — die Elektroden sehen gleichmässig grau oder weiss aus — mit dem betreffenden Salz, von dem durch Diffussion weniger weggelöst wird, als sich durch Elektrolyse nachbilden kann. Die wirksame Metalloberfläche wird also auf einen sehr kleinen Teil, dessen Grösse sich vorläufig noch nicht angeben lässt, reduziert und an dieser kleinen Metalloberfläche kann dann die Stromdichte leicht den kritischen Wert annehmen. Ist dies der Fall und wird eine Stelle passiv, so wird an ihr das Thallium hochwertig in Lösung gehen, d. h. es bildet sich an ihr kein Thallosalz nach, es wird also durch Diffussion Metall in der Nähe freigelegt werden, das auf gleiche Weise, da natürlich zuerst der bei niedrigerem Potential vorgehende Vorgang sich abspielt, passiv wird. So erklärt sich leicht, dass die Passivierung nicht auf der ganzen Fläche auf einmal, sondern, von irgend einem Punkte anfangend, langsam vor sich geht. Man kann das leicht an dem Verschwinden des weissen Niederschlages und Blankwerden der Elektrode verfolgen. In zweiter Phase schlägt sich jetzt in schwach sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Hydrolyse der hochwertig in Lösung gehenden Ionen Thallioxyd auf der Elektrode nieder, dieses ist Leiter des Stromes, d. h. es kann an den Stellen, die damit bedeckt sind, wenn das angelegte Potential hoch genug ist, Sauerstoff-, bzw. Ozonentwicklung einsetzen, wird der Niederschlag sehr dicht, so kann der Vorgang der Sauerstoffentwicklung als einziger vor sich gehen, die Elektrode verhält sich dann unangreifbar. Ob hier eine zweite Umwandlung des Metalles, oder ob hier nur eine Wirkung der oxydischen Decke vorliegt, konnte bis jetzt nicht entschieden werden, eine Entscheidung wird sich dadurch treffen lassen, dass man bestimmt, ob bei dem Vorgang noch Thallium in Lösung geht oder nicht.

Die auf dem Thallium sitzende Oxydschicht wirkt beim Abklingen der Passivität dadurch passivitäterhaltend, dass, wie ich schon früher für Blei und Mangan ausgeführt habe, beim Wiederaktivwerden eines Thalliumteilchens sich sofort ein kurzgeschlossenes Lokalelement bildet, in welchem das in Lösung gehende Thalliumteilchen Anode ist, solange die Intensität dieser Lokalströme eine grosse ist, wird die Elektrode die E. K. des Oxydes auf einer unangreifbaren Elektrode zeigen, reichen die Lokalströme zur Erhaltung der Passivität nicht mehr aus, zeigt sich ein Mischpotential, bis alles, oder das meiste Oxyd verbraucht ist. Für die Richtigkeit der hier gegebenen Theorie sprechen auch die Versuche in Natronlauge, in $^1/_{10}$-norm. Natronlauge als Elektrolyt ist die Löslichkeit des Thallohydroxydes so gross, dass man bei den in den Versuchen

erreichten Stromdichten, etwa 0·5 Amp. pro qcm, noch nicht die Grenzstromstärke erreicht hat, infolgedessen findet man hier auch keine Passivierung. In norm. Natronlauge ist die Löslichkeit des Thallohydroxydes schon soweit erniedrigt, dass man bei etwa 0·1 Amp. pro qcm die Grenzstromstärke erreicht, bei weiterer Steigerung des Potentials erhält man demgemäss Passivierung. Nach dem Ausgeführten liegt es sehr nahe zu prüfen, ob zwischen der Grösse der passivierenden Stromstärke und dem hier gefundenen Begriff der Grenzstromstärke auch in andern Fällen von Passivität Parallelität besteht.

Im Falle des Thalliums fallen diese beiden Begriffe offenbar zusammen. Ist das auch bei andern Metallen der Fall, so müssen offenbar folgende Zusammenhänge bestehen: 1. Je schwerer löslich die bei der Elektrolyse entsprechende primäre Verbindung ist, desto kleiner muss die Grenz- und damit auch die passivierende Stromstärke sein, oder die passivierende Stromstärke muss umgekehrt proportional der Löslichkeit der entstehenden Verbindung in der Grenzschicht sein[1]. Trotzdem spezielle Untersuchungen in dieser Richtung nicht vorliegen, lässt sich doch schon die qualitative Übereinstimmung dieses Salzes für alle sauerstoffhaltigen Anionen konstatieren. Beim Eisen haben wir die Reihenfolge OH, HCO_3, SO_4'', NO'_3, beim Blei SO_4'', $OH'NO'_3$, beim Nickel ist ebenfalls die passivierende Stromstärke in alkalischer Lösung viel kleiner als in saurer. 2. Steigt die Konzentration eines Anions, so wird einerseits die Leitfähigkeit des Elektrolyten grösser, anderseits die Löslichkeit des entstehenden Produktes kleiner, da diese beiden Faktoren auf die Grenzstromstärke von entgegengesetzter Wirkung sind, muss die die Kurve passivierende Stromstärke-Konzentration ein Maximum aufweisen, ein solches fand Alvarez[2]) in der Tat beim Eisen. 3. Rühren verkleinert den Diffusionsweg, vergrössert also die passivierende Stromstärke, auch diese Folgerung ist durch Versuche u. a. auch von Alvarez beim Eisen bewiesen. Natürlich werden erst genaue Untersuchungen, welche unter Berücksichtigung der hier gewonnenen theoretischen Gesichtspunkte angestellt werden, entscheiden können, wie weit die hier angedeutete Theorie imstande sein wird, die Escheinungen auch quantitativ darzustellen. Jedenfalls erscheint die gute qualitative Übereinstimmung der hier ausgesprochenen Theorie mit Tatsachen, die ganz unabhängig davon ermittelt wurden, als ein günstiges Prognostikon.

[1]) Vgl. auch Coehn und Jakobsen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 321 (1907).
[2]) Z. f. Elektroch. **15**, 142 (1909).

Zusammenfassung.

Es wurde das anodische Verhalten des Thalliums in Natronlauge, verdünnter Schwefelsäure und Natriumsulfatlösung untersucht und dabei gefunden, dass das Thallium sich in aktiven oder zwei verschiedenen passiven Zuständen befinden kann, der eine davon ist durch Inlösunggehen als höherwertiges — in Natronlauge wahrscheinlich zweiwertiges Ion, der andre durch Verhalten als unangreifbare Elektrode charakterisiert. Es wurde im aktiven Zustand das Phänomen der Grenzstromstärke gefunden und gezeigt, dass diese dem aktiven Zustand eigentümliche Grenzstromstärke mit der von andern Forschern „passivierende Stromstärke" genannten identisch ist. Daraus liess sich, auf Grund der Elektronentheorie der Passivität, ein allgemeines Gesetz für die passivierende Wirkung sauerstoffhaltiger Anionen aufstellen: Die passivierende Wirkung eines Anions ist umgekehrt proportional der Löslichkeit der entstehenden Verbindung in der Grenzschicht. Die qualitative Übereinstimmung dieses Satzes mit den an verschiedenen Metallen beobachteten Passivitätsphänomenen wurde an Beispielen gezeigt.

Mülhausen (Els.), städtische Chemieschule, März 1909.

Solubilità e idrati dell' acido borico.

di

R. Nasini e I. Ageno.

(Con 1 figura nel testo.)

La solubilità dell' acido borico nell' acqua è stata determinata da Brandes e Firhaber[1]) e da Ditte[2]). I valori seguenti, ottenuti da Ditte sono quelli comunemente riportati:

Temp.	Grammi H_3BO_3 per 100 grammi di acqua	soluzione
0°	1·95	1·91
10	2·70	2·63
20	4·00	3·85
25	4·7	4·49
30	5·4	5·12
40	7·0	6·54
50	8·8	8·09
60	11·0	9·91
80	16·8	14·38
100	27·5	21·57

Herz e Knoch[3]) trovano a 13° 3·845 g. di H_3BO_3 per 100 cc di soluzione; a 20° 4·909; a 25° 5·593; a 26° 5·637. Bogdan trova 5·753 g di H_3BO_3 per 100 grammi di acqua a 25°.

I resultati di Ditte sono troppo bassi di fronte ai corrispondenti di Herz e Knoch e Bogdan. I valori ottenuti da questi ultimi si riferiscono però ad un campo troppo ristretto di temperatura per poter sostituire quelli di Ditte. Poichè, in uno studio sull' acido borico, avemmo bisogno dei valori esatti della solubilità a temperature diverse, ci parve opportuno determinarne nuovamente la curva spingendoci anche a temperature superiori a 100°

Le determinazioni di solubilità fra 0 e 100° furono eseguite adoperando l'apparecchio di Goldschmidt nella forma datagli da Van 't Hoff. Ciascun resultato è la media di più determinazioni concordanti.

---

1) Arch. Apothek. Ver. **7**, 50 (1824).

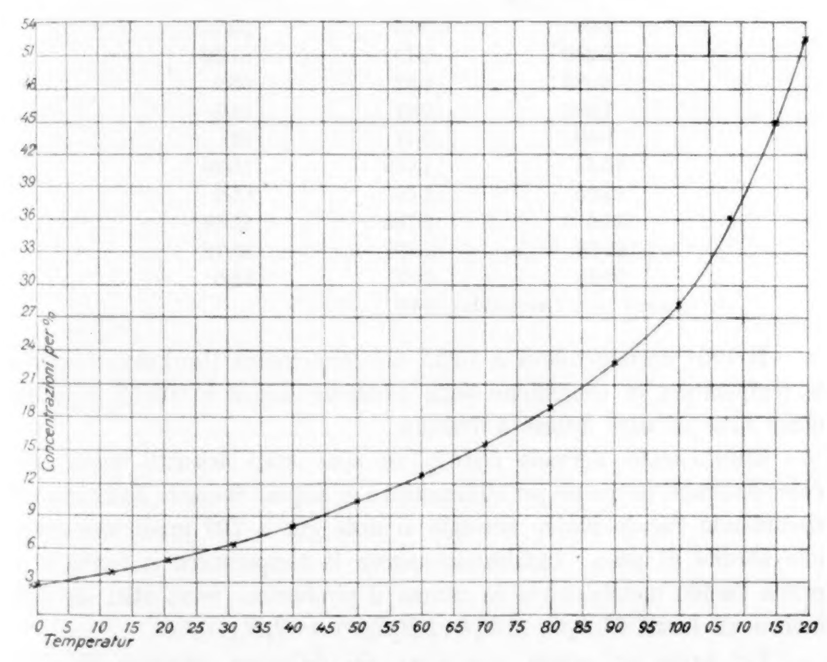
2) Ann. Chim. phys. [5] **13**, 67 (1878).

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 319 (1904).

Temp.	Grammi H_3BO_3 in 100 g di soluzione	Temp.	Grammi H_3BO_3 in 100 g di soluzione
0°	2·59	50	10·35
12·2	3·69	60	12·90
21	4·90	69·5	15·58
31	6·44	80	19·11
40	8·02	90	23·30
		99·5	28·10

La solubilità a temperature superiori a 100° fu determinata col metodo di Étard, riscaldando cioè in istufa a temperatura costante, in tubi chiusi di vetro duro, piegati ad angolo ottuso.

Temp.	Grammi H_3BO_3 in 100 g di soluzione
108°	36·7
115	45·00
120	52·4



A temperature superiori l'acido borico attacca fortemente il vetro e non si possono ottenere resultati concordanti. La curva che noi presentiamo è regolarissima. Essa non mostra cambiamenti notevoli in vicinanza del punto in cui dovrebbe avvenire la trasformazione dell'acido orto in acido metaborico: soltanto innalzandosi la temperatura la curva diventa più rapida.

Il punto crioidratico delle soluzioni di acido borico giace, secondo le determinazioni crioscopiche da noi eseguite a $-0·76^0$; la concentrazione corrispondente è 2·27 di H_3BO_3 su 100 grammi di soluzione; spetta quindi all' acido borico peso molecolare normale. Questo concorda completamente colle determinazioni crioscopiche di Kahlemberg e Schreiner[1]) che han trovato per soluzioni però piuttosto diluite una depressione normale del punto di congelamento.

Pesi molecolari normali si trovano anche per soluzioni fortemente concentrate come risulta dalla tabella seguente di determinazioni ebullioscopiche da noi eseguite:

Peso molecolare $H_3BO_3 = 62$.

Punto di ebullizione del solvente $1·26^0$ del termometro Beckmann.

Concentrazione %	Δ	$M = 5·11 \frac{c}{\Delta}$
2·06	0·16	65·76
2·286	0·19	61·50
4·083	0·32	65·2
7·693	0·61	64·5
9·40	0·77	62
13·34	1·035	65·86
15·65	1·26	63·2
21·5	1·785	61·58
22·38	1·90	62·72
30·15	2·27	65·0
satura (con fase solida)	3·09	

Il 100^0 corrispondeva a 1·235 del termometro Beckmann quindi la temperatura di ebullizione della soluzione satura è 103·12, riportata come tutte le altre letture a 760 mm.

Oltre l'acido normale H_3BO_3 ne sono stati descritti molti altri come derivanti da questo per eliminazione di acqua. Secondo Zschimmer riscaldando l'acido borico normale si nota già a 70^0 gradi una sensibile perdita di peso. Innalzando ancora la temperatura si forma dapprima l'acido metaborico e in ultimo il piroborico. Sono stati descritti inoltre gli idrati $H_6B_4O_9$ $(3H_2O.2B_2O_3)$[2]) e $H_2B_{16}O_{25}$[3]).

Per avere un' esatta cognizione dei differenti idrati e del loro campo d'esistenza, tentammo di seguire dilatometricamente la trasformazione dell' acido borico, adoperando un dilatometro a grosso bulbo

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 547.
[2]) Berzelius, Schweig. Journ. f. prakt. Chemie **23**, 161.
[3]) Merz, Journ. f. prakt. Chemie **99**, 17.

e per liquido, adatto anche a temperature piuttosto alte, olio di vaselina. Per ogni grado di temperatura il dilatometro dava un aumento di circa 3 mm sulla scala.

Alla temperatura di 107°—108° si forma acido metaborico, come deducemmo anche da una determinazione ebullioscopica in acido acetico reso perfettamente anidro mediante ripetute cristallizzazioni. Peso molecolare trovato 38·3, peso molecolare teorico 44.

Un secondo punto di trasformazione si nota dilatometricamente a 138°—140°. Si forma acido piroborico $H_2B_4O_7$. Di altri idrati intermedi come $H_6B_4O_9$ non abbiamo potuto per ora stabilire l'esistenza.

Lab. di Chimica generale. R. Università di Pisa. 30 Gennaio 1909.

Über elektrochemische Potentiale in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Von

J. Neustadt und R. Abegg.

Da bei Messungen von nichtwässerigen galvanischen Kombinationen bisher unsers Wissens meist nur das eine Halbelement den nichtwässerigen, das andre aber einen wässerigen Elektrolyten enthielt, so leiden die Schlüsse über die elektrochemischen Potentiale der beteiligten Metalle durchweg an dem Mangel, dass die Flüssigkeitskette zwischen den beiden verschiedenartigen Elektrolyten ohne Beweis als sehr klein vernachlässigt worden ist[1]). Diese Annahme trifft aber, wie unten gezeigt werden wird und bereits aus den theoretischen Berechnungen Luthers[2]) ersichtist, nicht zu; daher haben wir solche Ketten mit einheitlichen Lösungsmitteln gemessen, mit dem besondern Zweck, festzustellen, inwieweit die Spannungsreihe der Metalle von der Variation des Lösungsmittels ihrer Salze abhängt. Als eines der Halbelemente wurde überall Silber in $AgNO_3$-Lösung des betreffenden Lösungsmittels benutzt[3]).

I. Methylalkohol.

1. Silber.

Konz.-Kette: $Ag \mid AgNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$ 0·015—0·016 Volt
0·1 0·05 (konstant)

2. Blei.

	$Pb \mid Pb(NO_3)_2$	$\mid AgNO_3 \mid Ag$	
a.	0·01	0·1	— 0·961 (schwankend zwischen 0·954 und 0·964)
b.	0·0025	0·05	wegen grosser Inkonstanz nicht messbar.

Auch die Werte von a änderten sich mit der Zeit im Sinne kleinerer Potentialdifferenzen. Durch Abschmirgeln der Pb-Elektroden wurden aber immer wieder nahe dieselben Anfangswerte erhalten. Das Elek-

[1]) Unter den früheren theoretischen und experimentellen Bearbeitern sind besonders E. Abel, G. Carrara, H. C. Jones, R. Luther zu nennen. Ausführliche Literatur vgl. Dissertation Neustadt, Breslau 1909.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 529 (1896).

[3]) Gemessen wurde mittels Wolffschen Kompensationsapparates und Spiegelgalvanometers. Näheres vgl. d. Dissertation, Breslau 1909 von J. Neustadt. Die Elemente befanden sich auf Zimmertemperatur ohne thermostatische Einrichtung.

trodenmaterial bildeten *Pb*-Drähte, resp. galvanische *Ag*-Niederschläge auf Platin.

3. Kupfer.

$Cu \mid Cu(NO_3)_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	0·01	0·1	α. — 0·414	β. — 0·418 (konstant)	
b.	0·0025	0·05	α. — 0·419	β. — 0·418	γ. — 0·415 V. (konstant)

Konz.-Kette: $Cu \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$

0·01 0·0025 0·014 Volt (ziemlich konstant)

Elektrodenmaterial: galvanische *Cu*-Niederschläge auf *Pt*, resp. Metalldrähte.

4. Quecksilber.

$Hg \mid Hg_2(NO_3)_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

0·069 0·1 — 0·021 bis 0·022 Volt (konstant)

Konz.-Kette: $Hg \mid Hg_2(NO_3)_2 \mid Hg_2(NO_3)_2 \mid Hg$

a.	0·069	0·069 : 2	0·001	(konstant)
b.	0·069	0·069 : 4	0·0022	
c.	0·069 : 4	0·069 : 16	0·0022 bis 0·0026	
d.	0·069 : 16	0·069 : 64	0·005 „ 0·006	

Elektrodenmaterial: *Hg*-Metall.

5. Cadmium.

$Cd \mid CdCl_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	0·052	0·1	— 1·194 Volt
b.	0·01	0·1	— 1·190 „
c.	0·005	0·1	— 1·190 „
d.	0·01	0·05	— 1·178 „

Als Elektroden dienten *Cd*-Drähte und *Cd*-Amalgam.

Nach einiger Zeit verringerte sich die Potentialdifferenz; Entfernen der obersten Amalgamschicht oder auch nur Rühren der Elektroden ergab wieder den alten Wert.

Konz.-Kette: $Cd \mid CdCl_2 \mid CdCl_2 \mid Cd$

0·052 0·026 0·002 bis 0·003

Konstanz konnte nur durch starkes Rotieren der Elektroden, bzw. *H*-Durchleiten erzielt werden. Verdünntere Lösungen nicht mehr messbar.

6. Zink.

$Zn \mid ZnCl_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	1·175	0·1	— 1·490 bis 1·492
b.	0·107	0·1	— 1·520

Daraus ergibt sich:

Konz.-Kette: $Zn \mid ZnCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$

1·175 0·107 0·028 Volt.

Direkte Messung wegen Inkonstanz nicht möglich.

Wässerige Kalomelelektrode | $AgNO_3 \mid Ag$ — 0·525 Volt

0·1 in CH_3OH

Zwischenflüssigkeit: ges. NH_4NO_3-Lösung in H_2O.

II. Äthylalkohol.

1. Silber.

Konz.-Kette: $Ag \mid AgNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	0·1	0·05	0·011 Volt	(konstant)
b.	0·05	0·025	0·011 „	
c.	0·025	0·0125	0·015 „	

2. Blei.

Messungen mit Nitraten gaben Inkonstanz, es kamen daher Chloratlösungen zur Verwendung. Elektrodenmaterial: *Pb*-Amalgam.

$Pb \mid Pb(ClO_3)_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	0·042	0·1	α. — 0·878	β. — 0·878	γ. — 0·875
b.	0·005	0·1	— 0·933		

Die Werte waren einigermassen konstant; es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die daraus zu berechnende *Pb*-Konzentrationskette $Pb \mid 0{\cdot}042\ Pb(ClO_3)_2 \mid 0{\cdot}005\ Pb(ClO_3)_2 \mid Pb = 0{\cdot}056$ Volt eine gegen die Theorie viel zu hohe elektromotorische Kraft haben müsste. Direkt war die Kette nicht messbar.

3. Kupfer.

$Cu \mid CuCl_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

0·158 0·1

Elektrodenmaterial:

Cu-Amalgam, mit *Cu*-Metall war eine Messung überhaupt unmöglich.

Die Anfangswerte lagen zwischen 0·54 und 0·55 Volt, meistens nahe 0·545 Volt. Längere Konstanz war nicht zu erzielen.

4. Quecksilber.

$Hg \mid Hg_2(NO_3)_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	0·027	0·1	a. schwankend:	+ 0·010 bis **+ 0·014**
b.	0·01	0·1	b. „	**+ 0·010** „ + 0·018

Aus den darunter angegebenen Werten für *Hg*-Konzentrationsketten ergibt sich, dass die fettgedruckten Werte die richtigen sein werden.

Konz.-Kette: $Hg \mid Hg_2(NO_3)_2 \mid Hg_2(NO_3)_2 \mid Hg$

a.	0·027	0·027 : 2	0·004	konstant.
b.	0·027	0·027 : 4	0·010	

5. Cadmium.

$Cd \mid CdCl_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	0·066	0·1	α. — 1·123 bis — 1·126	β. — 1·124 bis — 1·126	ziemlich gut konstant
b.	0·01	0·1	α. — 1·133 „ — 1·135		

Daraus würde folgen:

Konz.-Kette: $Cd \mid CdCl_2 \mid CdCl_2 \mid Cd$

0·066 — 0·01 0·009 bis 0·012 Volt (direkte Messung nicht möglich)

Elektrodenmaterial: *Cd*-Amalgam.

6. Zink.

$Zn \mid ZnCl_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a. 0·064 0·1 — 1·43 bis — 1·45 schwankend; Verdünnung wahrscheinlich zu gross

b. 0·7 0·1 — 1·391 „ — 1·393 ziemlich gut konstant

Elektrodenmaterial: Zn-Amalgam.

Wässerige Kalomelelektrode | $AgNO_3$ | Ag — 0·508 Volt
0·1 C_2H_5OH

III. Aceton.

1. Silber.

Konz.-Kette: $Ag \mid AgNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$
0·007 0·007 : 2 α. 0·016 bis 0·017 β. 0·016 bis 0·017 (konstant)

Der Widerstand dieses Systems ist so gross, dass selbst Messungen direkt gegeneinander wegen der nicht ausreichenden Empfindlichkeit des Galvanometers nur schwer ausführbar sind[1]).

Da sich herausstellte, dass zwischen galvanischen Ag-Niederschlägen und Ag-Drähten kein Unterschied war, wurden bei sämtlichen folgenden Messungen immer Ag-Drähte benutzt.

2. Blei.

$Pb \mid Pb(NO_3)_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$
ges. (ca. 0·003) 0·007

Die Potentialdifferenz wird sofort nach Hereinbringen der Pb-Elektrode kleiner, so dass lediglich die Anfangswerte gemessen werden konnten; diese liegen zwischen 0·973 und 0·975 Volt.

3. Kupfer.

$Cu \mid CuCl_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$
0·05 0·007

Dasselbe gilt auch für die Cu-Metallelektroden; die Grösse der Anfangswerte liegt hier etwa bei ca. 0·31 Volt.

4. Quecksilber.

Merkuroverbindungen sind in Aceton nicht löslich, Merkuriverbindungen sind zwar zum Teil löslich, setzen sich aber mit metallischem Hg sofort um nach der Gleichung: $Hg^{\cdot\cdot} + Hg = Hg_2^{\cdot\cdot}$. Eine Messung ist daher natürlich unmöglich.

5. Cadmium.

$Cd \mid CdJ_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a. 0·009 0·007 — 0·916 (schwankend zwischen 0·913 und 0·920)

b. 0·003 0·007 nicht mehr messbar

Elektrodenmaterial: Cd-Amalgam.

[1]) Da sich herausstellte, dass zwischen galvanischen Ag-Niederschlägen und Ag-Drähten kein Unterschied war, wurden bei sämtlichen folgenden Messungen immer Ag-Drähte benutzt.

	Pb *Ag*	*Cu* *Ag*	*Cd* *Ag*	*Zn* *Ag*	*Hg* *Ag*
Methylalkohol	0·01 0·1 ca — **0·961**	0·01 0·1 — **0·416** 0·0025 0·05 — **0·417**	0·052 0·1 — **1·194** 0·01 0·1 — **1·190** 0·005 0·1 — **1·190** 0·01 0·05 — **1·178**	1·175 0·1 — **1·491** 0·107 0·1 — **1·520**	0·069 0·1 — **0·021**
Äthylalkohol	0·042 0·1 — **0·877** 0·005 0·1 — **0·933**	0·158 0·1 — **0·54** bis — **0·55**	0·066 0·1 — **1·125** 0·01 0·1 — **1·134**	0·064 0·1 — **1·143** bis — **1·145** 0·7 0·1 — **1·392**	0·027 0·1 + **0·011** 0·01 0·1 + **0·010**
Aceton	ca. 0·003 0·007 — **0·973** bis — **0·975**	0·05 0·007 ca. **0·31**	0·009 0·007 ca. — **0·920**	0·2 0·007 — **1·219** 0·0095 0·007 — **1·243**	
Pyridin	0·1 0·1 — **0·38** bis — **0·39**	ca. 0·07 0·1 ca. — **0·592**	ca. 0·001 0·25 — **0·72** (?) ca. 0·002 0·25 — **0·74** (?)	0·125 0·1 ca. — **0·83** (?) 0·011 0·1 ca. — **0·9** (?)	0·25 0·5 **0·004** 0·25 0·25 **0·001** 0·25 0·1 **0·021** 0·1 0·01 ca. **0·048** 0·05 0·0025 ca. **0·125**
Wasser	0·01 0·1 — **0·948** 0·0025 0·05 — **0·948**	0·01 0·1 — **0·455** 0·0025 0·05 — **0·452**			
Differenz der Normalpotentiale in Wasser	ca. — **0·90**	ca. — **0·45**	ca. — **1·20**	ca. — **1·55**	ca. — **0·02**

Ausserdem wurden gemessen:

a) in Kombination mit der wässerigen Normalkalomelelektrode:

+ *Cd*	0·1 *Cd*-Salz in Aceton	= 0·35 Volt	— *Ag*	0·1 *Ag*-Salz in Äthylalkohol	= 0·508 Volt
— *Ag*	0·1 *Ag*-Salz in Methylalkohol	= 0·525 Volt	— *Ag*	0·1 *Ag*-Salz in Aceton	= 0·574 Volt

Ag	*Cu*	*Cd*	*Zn*	*Hg*	Lösungsmittel
0·1 0·05 **0·015**	0·01 0·0025 **0·014**	0·052 0·026 **0·002**	1·175 0·107 **0·028** (ber.)	0·069 $^1/_2$0·069 **0·001** 0·069 $^1/_4$0·069 **0·0022** $^1/_4$0·069 $^1/_{16}$0·069 **0·0026** $^1/_{16}$0·069 $^1/_{64}$0·069 **0·005**	Methylalkohol
0·1 0·05 **0·011** 0·05 0·025 **0·011** 0·025 0·0125 **0·015**		0·066 0·01 ca. **0·011** (ber.)		0·027 $^1/_2$0·027 **0·004** 0·027 $^1/_4$0·027 **0·010**	Äthylalkohol
0·007 0·0035 **0·016**			0·2 0·018 ca. **0·030** 0·1 0·018 **0·027** 0·2 0·018 **0·004** 0·018 0·006 **0·013**		Aceton
0·25 0·0025 **0·039** 0·025 0·0025 **0·039** 0·0025 0·00125 **0·014** 0·00125 0·000625 **0·017**				0·1 0·01 ca. **0·045** 0·01 0·002 ca. **0·029**	Pyridin

b) die Elemente:

+ *Pb*	0·1 $Pb(NO_3)_2$ Pyridin	0·1 $Pb(NO_3)_2$ Wasser	***Pb*** — = 0·087 Volt
+ *Zn*	0·1 *Zn*-Salz Pyridin	0·1 *Zn*-Salz Wasser	***Zn*** — = 0·322 Volt

Mit *Cd*-Metallelektroden lagen die Werte für a merkwürdigerweise etwas höher: 0·925 bis 0·930 Volt. Die Werte sanken kurze Zeit nach dem Hereinbringen der *Cd*-Elektroden, erreichten aber nach Abschmirgeln, resp. nach Entfernen der obersten Amalgamschicht wieder ihren alten Wert. Messungen von Konzentrationsketten erwiesen sich als nicht ausführbar.

6. Zink.

$Zn \mid ZnCl_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

	$ZnCl_2$	$AgNO_3$			
a.	0·2	0·007	— (1·218 bis 1·220)		ziemlich gut konstant
b.	0·0095	0·007	α. — (1·241 „ 1·244)	β. 1·244	ziemlich gut konstant

Konz.-Kette:

$Zn \mid ZnCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$

	$ZnCl_2$	$ZnCl_2$			
a.	0·2	0·018	0·028 bis 0·032		ziemlich gut konstant
b.	0·1	0·018	α. 0·024 „ 0·028	β. 0·026 bis 0·028	ziemlich gut konstant
c.	0·2	0·1	α. 0·004 „ 0·006	β. 0·004 „ 0·005	ziemlich gut konstant
d.	0·018	0·006	0·013 „ 0·014		ziemlich gut konstant

Bei den Messungen gegen *Ag* wurden *Zn*-Metall und Amalgamelektroden, bei den Konz.-Ketten-Messungen nur erstere benutzt.

Wässerige Kalomelelektrode | $AgNO_3$ | Ag — 0·574 Volt.
(0·007 in Aceton)

Wässerige Kalomelelektrode | CdJ_2 | Cd Anfangswerte liegen bei ca. + 0·35.
(0·1 in Aceton)

IV. Pyridin.

1. Silber.

Konz.-Kette: $Ag \mid AgNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$

	$AgNO_3$	$AgNO_3$		
a.	0·25	0·025	0·039 Volt	(konstant)
b.	0·025	0·0025	0·039 „	(konstant)
c.	0·0025	0·00125	0·014 bis 0·015	(konstant)
d.	0·00125	0·000625	0·017 Volt	(konstant)

2. Blei.

$Pb \mid Pb(NO_3)_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

0·1 0·1 Anfangswerte: 0·370; 0·390; 0·390; 0·385; 0·38; 0·39; 0·38 — Mittel: etwa 0·38 bis 0·39

Metallelektroden.

Das Potential verringert sich sofort nach Hereinbringen der *Pb*-Elektroden.

$Pb \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$

0·1 in Pyridin | 0·1 in H_2O α. 0·086 β. 0·089

3. Kupfer.

$Cu \mid CuCl \mid AgNO_3 \mid Ag$

ca. 0·14 0·1 — 0·591 bis 0·593 (ziemlich konstant)

4. Quecksilber.

$Hg \mid HgJ_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	0·25	0·5	0·003 bis 0·006 (ziemlich konstant)
b.	0·25	0·25	α. direkt gegeneinander: 0·003. β. ges. NaJ-Lösung in Py als Zwischenfl.: 0·000 (konstant)
c.	0·1	0·25	α. direkt gegeneinander: 0·023. β. NAJ in Py als Zwfl.: 0·020
d.	0·01	0·1	0·045 bis 0·050 wegen Unempf. des Galvan. nicht genauer bestimmbar
e.	0·0025	0·05	0·12 „ 0·13 desgl.

Konz.-Kette:

$Hg \mid HgJ_2 \mid HgJ_2 \mid Hg$

a.	0·1	0·01	ca. 0·045, da Galvanometer ausserordentl. unempfindlich
b.	0·01	0·002	0·026 bis 0·032 desgl.
c.	0·002	0·001	aus demselben Grunde nicht mehr messbar!

Merkurosalze zerfallen in Berührung mit Pyridin sofort in metallisches Hg und Merkurisalze. Die letztern bilden also mit dem Lösungsmittel offenbar sehr stabile Komplexe.

5. Cadmium.

$Cd \mid CdJ_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	ca. 0·001	0·25	sehr inkonstant, sofort sinkend, der Maximalwert sofort nach Eintauchen der Cd-Elektrode gemessen, betrug etwa 0·72 Volt
b.	ca. 0·002 (ges.)	0·25	sehr inkonstant. Maximalwert etwa 0·74 Volt

Konzentrationsketten erwiesen sich als nicht messbar.

6. Zink.

$Zn \mid ZnCl_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$

a.	0·125	0·1	sehr inkonstant; nach kurzer Zeit bildet sich auf der Zn-Elektrode eine schwarze Schicht; schnelles Rotieren der Elektroden hat auch keinen besondern Einfluss. Die erhaltenen Anfangswerte differieren selbst ziemlich stark: 0·813; 0·865; 0·830; 0·825; 0·833
b.	0·011	0·1	Die Inkonstanz ist ebenso gross wie bei a. Der höchste Anfangswert, der erhalten wurde, betrug ca. 0·9 Volt

$$+\ Zn \mid \underset{\text{in Pyridin}}{\overset{}{ZnCl_2}} \mid ZnCl_2 \mid Zn\ -$$

0·1 in Pyridin — 0·1 in H_2O

Die erhaltenen Anfangswerte liegen sämtlich in den Grenzen: 0·320 bis 0·324 Volt.

7. Lithium.

$Li \mid LiNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$

0·1 — 0·1.

In einem Falle wurde ein mehrere Stunden konstanter Wert erzielt: 3·185, die Werte der andern Messungen waren kleiner und inkonstant: 3·033; 3·113; 3·093.

Das Lithium wurde entweder aus $LiCl$-Lösung, oder um es nicht mit Luft in Berührung zu bringen, direkt in der Kette vor der Messung auf Pt niedergeschlagen.

Da das Silbernitrat in Pyridin grosse Leitfähigkeit, aber scheinbar keine Ionisation zeigt, wie Siedepunktsmessungen[1]) ergaben, so wurden einige Überführungsmessungen angestellt; diese zeigten, dass das NO_3' teilweise mit $Ag^{\cdot}$ zur Kathode wandert.

Auf die eine Seite eines Überführungsgefässes wurde $LiCl$ gebracht und eine Pt-Elektrode als Kathode hereingesteckt; in die Anodenseite wurde $AgNO_3$-Lösung gegossen und ein Pt-, resp. Ag-Draht als Anode hereingebracht. Bei einem blinden Versuch mit offenen Hähnen war im Mittelteil des Gefässes, der nur $LiCl$-Lösung enthielt, kein Nitrat vorhanden, die Diffusion spielte also keine Rolle; in zwei andern Versuchen, bei der die Elektrolyse vorgenommen wurde, konnte nach kurzer Zeit Nitrat im Mittelteil nachgewiesen werden. Die Anodenflüssigkeit färbte sich infolge Einwirkung des sich entladenden NO_3'-Ions auf das Pyridin dunkelbraun, sobald eine Pt-Elektrode Anode war; bei Benutzung einer Ag-Elektrode blieb die Flüssigkeit klar und das Silber löste sich auf. Möglicherweise ist also $AgNO_3$ in Pyridin nach folgender Gleichung dissoziiert:

$$Ag_2(NO_3)_2 \rightleftarrows Ag_2NO_3^{\cdot} + NO_3',$$

was mit der beobachteten guten Leitfähigkeit, der normalen Siedepunktserhöhung, der Verschiebung in der Spannungsreihe infolge sehr kleiner $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration in Einklang stünde.

Wie die Tabelle lehrt, sind die Potentialdifferenzen der untersuchten Metallpaare in den drei Lösungsmitteln Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton denen in Wasser ziemlich nahe gleich; nur die in Pyridin weichen meist erheblich davon ab. Da nach Nernst für die Potentiale einerseits die Lösungstensionen, anderseits die Ionenkonzentrationen bestimmend sind, und Variationen der letztern relativ geringen Einfluss haben, so darf man, auch ohne die letztern genau zu kennen — nur unter der Annahme, dass sie in den verschiedenen Lösungsmitteln von annähernd gleicher Grössenordnung sind — den wichtigen Schluss ziehen, dass nicht nur die Reihenfolge, sondern auch das Verhältnis der Lösungstensionen für diese Metalle in den untersuchten Lösungsmitteln nahezu gleich ist.

In Anbetracht des Umstandes, dass die Potentialspannungsreihe anscheinend das gesamte chemische Verhalten der Elemente beherrscht,

---

[1]) Schmuilow, Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 15 (1897).

wie nach Abegg und Bodländer, sowie Abegg[1]) allein wahrscheinlich ist, so ist ihre Unabhängigkeit vom Lösungsmittel ein fast selbstverständliches Postulat.

Die starken Abweichungen der Pyridinlösungen müssten somit auf starke Veränderungen der Ionenkonzentration der gelösten Metallsalze zu schieben sein. Dies zeigt sich auch im Verhalten der *Hg*-Salze (S. 493, Nr. 4). Die wohlbekannte Neigung des Pyridins zur Komplexbildung, den es von seiner Muttersubstanz NH_3 geerbt hat, macht diese Annahme äusserst plausibel, und rechtfertigt a posteriori die Annahme der Unabhängigkeit der relativen Lösungstensionen vom Lösungsmittel.

Gibt man dies zu, so ist noch eine wichtige Bemerkung zu machen: Wir haben allen Anlass zu der Annahme, dass in wässeriger Lösung und analog auch in andern Lösungsmitteln die Ionen zum Teil — vielleicht zum grössten Teil — mit den Lösungsmitteln zu Hydraten usw. verbunden sind. Wir können nicht annehmen, dass diese komplexen Ionen primär das Potential der Metallelektrode bestimmen; denn andre Komplexe, wie Ammoniakate usw., beeinflussen das Potential für sich nicht. Wenn also die Reihe der elektrolytischen Potentiale die natürliche Spannungsreihe mit ziemlicher Richtigkeit repräsentiert, was erfahrungsgemäss zutrifft, trotzdem die Potentialreihe sich auf gleiche Konzentration der gesamten (nichthydratischen und hydratischen) Ionen bezieht, so ist dies nur möglich, wenn die Hydratation[2]) entweder einen erheblichen Teil der Ionen frei lässt, oder die verschiedenen Ionen der Grössenordnung nach zu einem gleichen Bruchteil hydratisiert werden. Obwohl man zwischen diesen beiden Möglichkeiten bisher nicht entscheiden kann, scheint die starke Abweichung der Pyridinlösungen, in denen sicher weitgehende Verbindung von Ionen und Lösungsmittel anzunehmen ist, nahezulegen, dass in andern Medien solche Hydratation nur in geringem Umfang erfolgt. Oder es könnte die Hydratation, was durch Abegg und Bodländer schon wahrscheinlich gemacht wurde, sich den Lösungstensionen folgend abstufen, so dass ihre Reihenfolge, nur unter Alteration der Abstände, die richtige bliebe.

Flüssigkeitsketten.

Wenn man, um den Einfluss der Flüssigkeitspotentiale kennen zu lernen, zwei Halbelemente mit verschiedenen Lösungsmitteln gegeneinander schaltet, so erhält man eine Superposition von Flüssigkeits- und Elektrodenpotentialen, z. B.:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899); **39**, 330 (1904); **50**, 309 (1906); dieser Jubelband I, S. 1.

[2]) Im weitern Sinne, als Verbindung mit dem betr. Lösungsmittel gemeint.

Ag	$AgNO_3$ in H_2O	$AgNO_3$ in Py.	Ag

Will man letztere durch Gegenschaltung einer dreigliedrigen Kette, wie

Ag	$AgNO_3$ in H_2O	$AgNO_3$ in CH_3OH	$AgNO_3$ in Py	Ag

eliminieren, so erhält man die Summe dreier Flüssigkeitspotentiale, in unserm Falle die *EMK* der drei Flüssigkeitspotentiale:

$AgNO_3$ in H_2O	$AgNO_3$ in CH_3OH	$AgNO_3$ in Py	$AgNO_3$ in H_2O.

Das gleiche Ergebnis resultiert aus einer viergliedrigen Kette mit zwei gleichen Elektroden, nämlich:

Ag	$AgNO_3$ W	$AgNO_3$ Me	$AgNO_3$ Py	$AgNO_3$ W	Ag [1]

Würde man dreigliedrige Ketten mit gleichen Endpolen, also nur einem Elektrolyten mit anderm Lösungsmittel zwischen den Elektroden bauen, so hätten solche natürlich die $EMK = O$, da die beiden Flüssigkeitspotentiale in der Mitte entgegengesetzt gleich sind.

Die Form des benutzten Messgefässes gestattete es, neben solchen viergliedrigen Kombinationen zu gleicher Zeit auch zwei- und dreigliedrige Ketten zu messen. Zur Anwendung kamen immer 0·1-norm. Lösungen von $AgNO_3$ in H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, C_5H_5N, nur in Aceton war $AgNO_3$ 0·02-norm. Durch Kombinieren dieser Lösungen ergaben sich folgende Ketten:

	1	2	3	1
A:	*W*	*Ae*	*Py*	*W*
B:	*W*	*Me*	*Py*	*W*
C:	*Ae*	*Me*	*Py*	*Ae*
D:	*W*	*Me*	*Ae*	*W*
E:	*W*	*Ae*	*Ao*	*W*.

Diese Art viergliedriger Ketten hat die Eigentümlichkeit, dass bei zyklischer Vertauschung ihrer Elektrolyte, z. B. statt der Reihenfolge 1, 2, 3, 1 etwa 2, 3, 1, 2, oder 3, 1, 2, 3 die *EMK* ungeändert bleibt, da immer die beiden in den verschiedenen Fällen zwar verschiedenen Elektrodenpotentiale sich aufheben, die drei Flüssigkeitspotentiale aber gleich bleiben und gewissermassen nur in verschiedener Reihenfolge addiert werden. Vertauscht man die beiden innern Glieder, so bedingt das nur

[1] *W* = Wasser, *Ae* = Äthylalkohol, *Ao* = Aceton.
Me = Methylalkohol, *Py* = Pyridin,

eine Umkehrung der Pole, während der Absolutbetrag der *EMK* ungeändert bleibt.

Die ausgeführten Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt; es bedeutet z. B. *A* 1, 2, 3, 1 die *EMK* der Kette:

$$Ag \left| \begin{matrix} 0{\cdot}1\ AgNO_3 \\ W \end{matrix} \right| \begin{matrix} 0{\cdot}1\ AgNO_3 \\ Ae \end{matrix} \left| \begin{matrix} 0{\cdot}1\ AgNO_3 \\ Py \end{matrix} \right| \begin{matrix} 0{\cdot}1\ AgNO_3 \\ W \end{matrix} \Big| Ag,$$

A 1, 2 die zweigliedrige Kette:

$$Ag \left| \begin{matrix} 0{\cdot}1\ AgNO_3 \\ W \end{matrix} \right| \begin{matrix} 0{\cdot}1\ AgNO_3 \\ Ae \end{matrix} \Big| Ag$$

usw. Die Vorzeichen geben den Ladungssinn des in der Zahlenbezeichnung voranstehenden Poles an, z. B. ist in der Kette *A* 2, 3 = + 0·580 die Elektrode in Elektrolyt 2 (Äthylalkohol) positiv gegen die in Elektrolyt 3 (Pyridin).

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	
1, 2, 3, 1	+ 0·069	+ 0·093	+ 0·002	+ 0·020	+ 0·027	1, 2, 3, 1
1, 2, 3	+ 0·485	+ 0·510	+ 0·583	— 0·079	— 0·086	1, 2, 3
2, 3, 1	+ 0·163	+ 0·186	+ 0·018	+ 0·114	+ 0·117	2, 3, 1
2, 3	+ 0·580	+ 0·605	+ 0·601	+ 0·016	+ 0·007	2, 3
3, 1	— 0·419	— 0·419	— 0·581	+ 0·097	+ 0·114	3, 1
1, 2	— 0·095	— 0·094	— 0·016	— 0·094	— 0·095	1, 2
2, 3, 1, 2	+ 0·069					2, 3, 1, 2
3, 1, 2	— 0·518					3, 1, 2

Die 4 viergliedrigen Ketten *A, B, C, D* stehen in dem Abhängigkeitsverhältnis *A* + *C* + *D* = *B*, was mit dem experimentellen Ergebnis gut übereinstimmt.

Einige dieser Ketten sind bereits von Jones[1]) gemessen worden. Gemäss der ersten Horizontalreihe ist die stärkste Flüssigkeitskette (*B*) die *W* | *Me* + *Me* | *Py* + *Py* | *W*, die schwächste (*C*) *Ae* | *Me* + *Me* | *Py* + *Py* | *Ae*; sie unterscheiden sich durch den Ersatz von *W* in ersterer durch *Ae* in der zweiten.

Wenn man auch nicht durch irgendwelche Kombinationen die einzelnen Potentialsprünge isolieren kann, so kann man doch durch eine Annahme gewisse Anhaltspunkte gewinnen:

In der Kette *C* 1, 2, 3, 1 = *Ae* | *Me* + *Me* | *Py* + *Py* | *Ae* = 2 *MV*, tritt annähernd vollständige innere Kompensation ein.

Da die beiden andern *Py*-haltigen Ketten relativ sehr grosse Werte ergeben, so liegt es nahe, diese dem *Py* zuzuschreiben, also anzunehmen, dass alle Flüssigkeitspotentiale mit *Py* gross sind. Da anderseits *Me* und *Ae* sich ziemlich ähnlich sind, so dürfte der Sprung *Ae* | *Me* klein sein, also auch *Py* | *Me* etwa = *Py* | *Ae*.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 346 (1894).

Konfrontieren wir nun A 1, 2, 3, 1 mit B 1, 2, 3, 1, d. h.:

$$W \mid Ae + Ae \mid Py + Py \mid W = 69\,MV$$
$$W \mid Me + Me \mid Py + Py \mid W = 93\,MV$$

unter der Annahme $Ae \mid Py = Me \mid Py$, oder benutzt man direkt die Kette D 1, 2, 3, 1, so ergibt sich:

$$Ae \mid W + W \mid Me = \text{ca. } 24, \text{ resp. } 20\,MV$$

während direkt:

$$Ae \mid Me = \text{ca. } 0\,MV$$

zu sein scheint. Die Zwischenschaltung von Wasser zwischen eine methyl- und eine äthylalkoholische $AgNO_3$-Lösung würde also die letztere Lösung um ca. 24 MV positiver machen. Dass es zu wesentlich verschiedenen Potentialdifferenzen führt, ob man zwei Halbelemente mit verschiedenen Lösungsmitteln direkt gegeneinander schaltet oder die Einzelwerte gegen eine dritte Vergleichselektrode miteinander kombiniert, ersieht man z. B. auch aus den Ketten A 1, 2 — A 1, 3 und A 2, 3:

$$A\,2, 1 = Ag \mid Ae \mid W \mid Ag = +0{\cdot}095\,V$$
$$A\,3, 1 = Ag \mid Py \mid W \mid Ag = -0{\cdot}419\,V$$
$$A\,2, 1 - A\,3, 1 = Ag \mid Ae \mid Py \mid Ag = +0{\cdot}514\,V,$$

während direkt gemessen:

$$A\,2, 3 = Ag \mid Ae \mid Py \mid Ag = +0{\cdot}580,$$

d. h. um 66 MV verschieden davon ist. Es ist dies nur eine Illustration der schon von Nernst theoretisch abgeleiteten und experimentell bewiesenen Tatsache, dass für Flüssigkeitsketten keine Spannungsreihe gilt. Im übrigen sieht man, dass sowohl wenn Wasser, wie wenn Pyridin mit den andern nichtwässrigen Lösungen von $AgNO_3$ kombiniert wird, recht beträchtliche Flüssigkeitspotentiale von mehreren Zentivolt auftreten, die die früheren Versuche illusorisch machen, mit Hilfe der Nernstschen Formel aus Ketten desselben Elektrolyten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln ohne weiteres das Konzentrationsverhältnis der potentialbestimmenden Ionen zu berechnen. Immerhin zeigen die grossen Potentialdifferenzen der andern Reihen obiger Tabelle, in denen Elektrodenpotentiale neben Flüssigkeitspotentialen auftreten, dass zwischen den Ionenkonzentrationen der Endelektrolyte, in denen die Elektroden stehen, grosse Unterschiede bestehen, wenn der eine Pol von einer Pyridinlösung gebildet wird, dagegen sind die Potentialdifferenzen von der wahrscheinlichen Grössenordnung der Flüssigkeitspotentiale bei den andern Lösungsmitteln, die, wie wir sahen, für die verschiedenen Metalle nahezu die wässerige Spannungsreihe ergeben. Dieser Befund stützt also unsre obigen Schlüsse aufs beste.

Breslau, März 1909.

Über die Oxydation durch Kontaktwirkung.

Von

Georg Orlow (in Kostroma, Russland).

Die Oxydationsprozesse durch Kontaktwirkung zerfallen in zwei Klassen, nämlich: 1. umkehrbare und 2. nicht umkehrbare.

Zur ersten Klasse gehören:

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O,$$

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3,$$

$$4\,HCl + 2\,O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

Zur zweiten Klasse dagegen:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2,$$

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O,$$

sowie die Oxydation der Alkohole:

$$CH_3OH + O = CH_2O + H_2O \text{ usw.}$$

1. Umkehrbare Prozesse. Von den Reaktionen dieser Klasse habe ich nur die Oxydation des Wasserstoffes eingehend studiert. Betreffs der beiden andern Reaktionen lässt sich aus den thermochemischen Daten allein nicht beurteilen, ob die durch den Prozess entbundene Wärme hinreicht, um den Prozess ohne Wärmezufuhr von aussen aufrecht zu erhalten. In jedem einzelnen Falle ist die Wärmekapazität der Kontaktmasse, ihre Dimensionen usw. von Einfluss. Soviel mir bekannt ist, verläuft die Oxydation von SO_2 durch Sauerstoff der Luft unter selbsttätiger Erwärmung des platinierten Asbests.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Mischung von H und O auf die erhitzte Kontaktschicht trifft, ist ohne wesentlichen Einfluss. Da der Prozess umkehrbar ist, findet die Oxydation eine Grenze. Die Konstante des Prozesses ist bei Rotglut für verschiedene Geschwindigkeiten im Mittel 0·55. Der Prozess verläuft aber unabhängig von der Geschwindigkeit der zutretenden Gase immer ungefähr bei derselben Temperatur, was aus dem gleichmässigen Glühen des Kontaktes hervorgeht (Rotglut auf 2—3 cm Länge). Daher müssen zwischen der Konstante 0·55 und den Konstanten der austretenden Gase gewisse Beziehungen

bestehen. Da aber die Nenner bei der Ableitung der Konstanten durch dieselbe Zahl (das Quadrat der Konzentration des Wasserdampfes) ausgedrückt werden, reduziert sich dieses Verhältnis auf das Verhältnis zwischen den Konzentrationen von H und O zu Anfang und zu Ende der Reaktion.

Ich wunderte mich immer darüber, dass während des Prozesses der Kupfer- resp. Platinkontakt nur auf eine Länge von 2—3 cm erglüht, während die übrige Masse dunkel bleibt und die Temperatur der austretenden Gase bereits wesentlich niedriger ist als diejenige der glühenden Schicht. Man gewinnt den Eindruck, dass die Gase einen grossen Teil ihrer Wärme in jener Schicht des Kontaktes zurücklassen, in welcher sich der Hauptprozess abspielt. Das käme aber darauf hinaus, dass die Gase bei ihrem Durchgang durch die glühende Schicht grössere Geschwindigkeit besitzen als hinter derselben. Da sich der Druck auf eine Distanz von 2—3 cm nur unmerklich ändert, und man denselben, ohne sehr zu fehlen, als konstant ansehen kann, kommt man zu dem Schlusse, dass die Gase im glühenden Teil ein grösseres Volumen V^m einnehmen als hinter dieser Stelle, dass also beim Austritt aus der Glühzone V^m in V übergeht. Ich drücke daher den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von H und O zu Anfang und zu Ende der Reaktion durch die folgende Bezeichnung aus:

$$\left[\frac{c^2 \cdot c_1}{r^2}\right]^{V^m} = [K^2 \cdot K_1]^V.$$

(Die Bedeutung von c, c_1, r, K und K_1 ergibt sich aus der dem Aufsatz über die Oxydation von Wasserstoff beigefügten Tabelle[1].)

Daher ist:

$$V^m \log \frac{c^2 \cdot c_1}{r^2} = V \log K^2 \cdot K_1.$$

Durch Einsetzung der Zahlenwerte für $\frac{c^2 \cdot c_1}{r^2}$ und $K^2 K_1$ erhielt ich für die ersten vier Versuche für $\frac{V^m}{V}$ die Werte 6, 6·87, 5·87, 6·8. Dieses sind also die Verhältniszahlen, nach welchen sich die Geschwindigkeit beim Übergang vom glühenden Teil des Kontaktes nach dem nichtglühenden ändert. Der Verlust an Geschwindigkeit ist aber mit Entwicklung von Wärme verbunden, welche sich dem glühenden Teil des Kontaktes mitteilt. Mit Hilfe der Gleichung:

[1] Journ. russ. phys. chem. Ges., Heft 8 (1908). — Ber. d. d. chem. Ges. XXXXII (1909), 5.

$$V = V^m\left[1 - \frac{t}{273}\right] \quad \text{oder} \quad \frac{V^m}{V} = \frac{273}{273 - t}$$

können wir den Temperaturunterschied für die vier Versuche in thermometrischen Graden ausdrücken und erhalten $t = 227^0, 233^0, 226^0, 230^0$.

Der Temperaturfall beträgt also im Mittel 230^0, und tatsächlich beträgt bei einer Schichtlänge des Kontaktes von 8—12 cm der Temperaturunterschied zwischen dem glühenden und dem dunklen Teil ca. 230^0. Diese überraschende Übereinstimmung beweist die Richtigkeit unsrer Annahme, dass zwischen den Konzentrationen von H und O zu Anfang und zu Ende der Reaktion das Verhältnis besteht:

$$\left[\frac{c^2 - c_1}{r^2}\right]^{\frac{V^m}{V}} = K^2 . K_1.$$

Die Grösse m habe ich für die vier Versuche berechnet unter der Annahme, dass V gleich ist dem gesamten Volumen der den Kontakt durchziehenden Gase und Dämpfe, und fand die Werte 1·746, 1·6025, 1·542, 1·6.

Wenn die Geschwindigkeitsänderung der Gasteilchen von V^m in V von einem Temperaturfall von T_1 auf T_2 (ca. 230^0) begleitet ist, so muss umgekehrt für den Übergang der Geschwindigkeit von V auf V^m ein gleich grosser Wärmeverbrauch stattfinden, so dass die Summe der Arbeiten Null ist, und der ganze Prozess im glühenden Teil des Kontaktes eine Volumenvergrösserung mit darauffolgender Volumenverringerung darstellt. Die entbundene Reaktionswärme wird also zur Erwärmung des Gas- und Dampfgemenges auf die Temperatur T_2 verbraucht, wodurch eine konstante Temperatur T_2 (hinter dem Kontakt) erhalten wird. Der Oxydationsprozess im glühenden Teil des Kontaktes kann daher im thermodynamischen Sinne durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$A = Q_0 - \sigma_V' T_2 \ln T_2 - \sigma'' . T_2^2 - \text{konst.}\, T_1,$$

worin für H: $T_1 = T_2 + 230$ ist.

(Über die Bedeutung der Zeichen vgl. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen.)

Wenn wir aber das Kontaktrohr, angefangen von jener Stelle, wo die Glühzone des Kupferdrahtnetzes endigt, mit einem Mantel von der Temperatur T_2 umgeben, so sind für den glühenden Teil des Rohres die Bedingungen eines isothermischen Prozesses gegeben und die Gesamtheit der Reaktionen lässt sich durch die folgende thermodynamische Gleichung ausdrücken:

$$A = Q_0 + \sigma_V' T_2 \ln T_2 - \sigma'' T_2^2 - \text{konst.}\, T_1 - R T_2 \Sigma\nu \ln p' + \text{konst.}\, T_2.$$

Diese Gleichung muss für alle Oxydationsprozesse gelten, welche isothermisch verlaufen, z. B. die Oxydation von SO_2, HCl usw. Der Konstante T_1, welche vom Selbsterglühen der Kontaktmasse abhängig ist, wurde bisher zu wenig Aufmerksamkeit zugewendet und die Temperatur der Kontaktmasse über die ganze Länge als gleichbleibend angenommen. Meine Untersuchungen eröffnen einen ganz neuen Gesichtspunkt für die Behandlung des Problems: Die Temperatur in jenem Teil der Kontaktmasse, in welchem die Reaktion verläuft, ist eine ganz andre als im übrigen Teil der Masse.

2. Von den Reaktionen der zweiten Klasse bildeten nun die einfachsten den Gegenstand meiner Untersuchung. Ich teile dieselben in zwei Unterabteilungen. Zur ersten gehören jene Reaktionen, bei welchen sich der zu oxydierende Körper im Überschuss befindet:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2,$$
$$2\,CH_3(OH) + O_2 = 2\,CH_2O + 2\,H_2O,$$
$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O,$$
$$2\,C_3H_8O\,(\text{Propylalkohol}) + O_2 = 2\,C_3H_6O + 2\,H_2O.$$

Zur zweiten Unterabteilung gehören jene Reaktionen, bei welchen zum selbsttätigen Erglühen des Kontaktes ein Luftüberschuss erforderlich ist, z. B. die Oxydation von Äthyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol.

Bei allen Reaktionen der zweiten Klasse kommt ausser der Konzentration noch die Durchgangsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches in Betracht. Nur bei einer bestimmten Geschwindigkeit erglüht der Kontakt. Für CO beträgt bei einem Platinkontakt die Anfangsgeschwindigkeit ca. 1 Liter pro Minute, für CH_3OH ca. 5 Liter, für NH_3 ca. 1·6—1·7 Liter.

Für die erste Unterabteilung gilt für das Verhältnis zwischen den Konzentrationen des zu oxydierenden Körpers, des Luftsauerstoffes und der mittlern Geschwindigkeit der in den Kontakt eintretenden Gase die Beziehung:

$$\frac{c^m \cdot c_1^n}{V^2} = \text{konst.}$$

Z. B. für CO, CH_3OH, C_3H_7OH: $\frac{c^2 \cdot c_1}{V^2} = \text{konst.}$; für NH_3: $\frac{c^4 \cdot c_1^3}{V^2} = \text{konst.}$; für CO ist die Konstante 0·022—0·021, für CH_3OH 0·00103, für C_3H_7OH 0·000103[1].

Die Mengen des Oxydationsproduktes ausgedrückt in Teilen des

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges., Heft 2, 8 (1908).

Ausgangsmaterials umgekehrt verhalten sich wie die dritten Potenzen der Geschwindigkeiten: z. B. für die drei Versuche mit CO:

$$\frac{CO_2}{CO}(\mathrm{I}) : \frac{CO_2}{CO}(\mathrm{II}) : \frac{CO_2}{CO}(\mathrm{III}) = \frac{1}{V_1^3} : \frac{1}{V_2^3} : \frac{1}{V_3^3}.$$

Daraus folgt, dass bei gleich bleibender Konzentration eine Erhöhung der Durchgangsgeschwindigkeit die Reaktion ungünstig beeinflusst. Durch gleichzeitige Erhöhung der Konzentration des Sauerstoffes und der Geschwindigkeit gelingt es der Reaktion die gewünschte Richtung zu geben, falls nicht Nebenreaktionen die Hauptreaktion begleiten, wie z. B. beim Methylalkohol.

Zwischen den Konzentrationen des zu oxydierenden Körpers zu Anfang und zu Ende der Reaktion besteht die folgende Beziehung:

$$\left[\frac{c^2 \cdot c_1}{r^2}\right]^X = (K^2 \cdot K_1)^Y,$$

wobei r das Verhältnis der Geschwindigkeiten zu Anfang und zu Ende ist.

Bei Substituierung der Zahlenwerte erhält man für die drei Versuche mit CO:

$$\text{I.}\quad X \cdot \log \frac{0.027\,303}{1.052} = Y \cdot \log(0.3471^2 \cdot 0.004\,327); \quad \frac{X}{Y} = 2.09,$$

$$\text{II.}\quad X \cdot \log \frac{0.01\,974}{1.0672} = Y \cdot \log(0.000\,127); \quad \frac{X}{Y} = 2.21,$$

$$\text{III.}\quad X \cdot \log \frac{0.02\,612}{1.042^2} = Y \cdot \log(0.3088^2 \cdot 0.00\,667); \quad \frac{X}{Y} = 2.1.$$

Vergleicht man die Temperatur des glühenden Teiles des Kontaktes mit derjenigen des dunklen Teiles (bei einer Schichtlänge von 8 cm), so ist das Verhältnis der absoluten Temperaturen:

$$\frac{T_1}{T_2} \sim 2.$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{X}{Y} \quad \text{und} \quad \left[\frac{c^2 \cdot c_1}{r^2}\right]^{T_1} = (K^2 K_1)^{T_2}.$$

Da für $CO \dfrac{c^2 \cdot c_1}{V^2} = 0.022$, erhalten wir:

$$\left[\frac{0.022\,V^2}{r^2}\right]^{T_1} = (K^2 \cdot K_1)^{T_2} \quad \text{oder} \quad K^2 \cdot K_1 = \left[0.022\left(\frac{V}{r}\right)^2\right]^{\frac{T_1}{T_2}},$$

und da $\dfrac{V}{r}$ die Geschwindigkeit zu Ende der Reaktion V_K ist:

$$K^2 K_1 = [0{\cdot}022\, V_K^2]^{\frac{T_1}{T_2}} \text{ und}$$

$$\frac{c^2 . c_1}{K^2 . K_1} = \frac{0{\cdot}022\, V^2}{(0{\cdot}022\, V_K^2)^{\frac{T_1}{T_2}}}, \text{ oder in anderer Form:}$$

$$\frac{c^2 . c_1 - K^2 . K_1}{c^2 . c_1} = 1 - \frac{(0{\cdot}022\, V^2)^{\frac{T_1}{T_2} - 1}}{r^{2\frac{T_1}{T_2}}}.$$

Hieraus folgt: Die Reaktion umfasst einen umso grösseren Teil der ursprünglichen Substanzen (CO und O), je grösser r, je kleiner V und je grösser $\frac{T_1}{T_2}$ ist.

Gehen wir vom Kohlenoxyd zum Methyl- und Propylalkohol über, so haben wir es da mit komplizierteren Prozessen zu tun, welche aus der ursprünglichen Oxydation, dem Zerfall und der Oxydation der Zerfallsprodukte bestehen.

Für die ursprüngliche Oxydation gilt die gleiche Gesetzmässigkeit wie für die Oxydation von CO, also $\frac{c^2 c_1}{V^2}$ = konst.

Die Mengen des oxydierten Alkohols verhalten sich wie:

$$\frac{1}{V_1^3} : \frac{1}{V_2^3} : \frac{1}{V_3^3} \text{ usf.}$$

Unter günstigen Bedingungen unterliegen der Oxydation 71—72% des Methylalkohols und mehr als 50% des Propylalkohols.

Die pyrogenetische Oxydation von Ammoniak durch Kontaktwirkung (mit Kupfernetz) ist zwar auch von Nebenreaktionen begleitet, der Oxydation des Stickstoffes zu reinen Oxyden, aber der Betrag desselben ist so gering, dass man die Reaktion einfach durch die Gleichung:

$$4\, NH_3 + 3\, O_2 = 2\, N_2 + 6\, H_2O$$

ausdrücken kann. Da aber bei der Temperatur der glühenden Kupferschicht die Wasserdämpfe dissociieren können, wobei sich ein Gleichgewicht nach:

$$2\, H_2O \rightleftarrows 2\, H_2 + O_2$$

einstellt, kann in den austretenden Gasen Wasserstoff enthalten sein[1].

Die Reaktionen der zweiten Unterabteilung verlaufen bei Luftüberschuss unter selbsttätigem Erglühen des Kontaktes. Dies erklärt sich

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges., Heft 4 (1908).

durch einen teilweisen Zerfall des Alkohols in Wasser und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der neben der Oxydation des Alkohols zu Aldehyd verläuft. So tritt zu dem exothermischen Oxydationsprozess der gleichfalls exothermische Spaltungsprozess, und zur Oxydation der so entstandenen Kohlenwasserstoffe ist ein Luftüberschuss erforderlich, z. B.:

$$C_2H_4 + O_2 = 2\,CH_2O.$$

Diese Erklärung wird durch die Beobachtung andrer Forscher (z. B. Ipatjeff) und durch die thermochemischen Messungen bestätigt.

Die Konstanten für Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol schwanken je nach dem Luftüberschuss[1]).

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges., Heft 2 (1908).

Die stöchiometrischen Grundgesetze und die Atomtheorie.

Von

Wilhelm Ostwald.

Es ist bekanntlich üblich, die stöchiometrischen Grundgesetze aus der Atomtheorie abzuleiten. Nun hatte aber die Atomtheorie bis Dalton bereits über zweitausend Jahre bestanden, ohne dass dieser Schluss aus ihr gezogen worden wäre, und wenn auch die älteren Kenntnisse in der Chemie zu dürftig und unregelmässig waren, um jene Folgerung zu ermöglichen, so war sie doch in der zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts weit genug gekommen. Gegen Ende dieser Zeit hat denn auch J. B. Richter ein Dezennium vor Dalton für die Salze das Gesetz der Verbindungsgewichte ohne Mitwirkung der Atomtheorie gefunden und aus den in seinen letzten Schriften vorhandenen Ansätzen können wir leicht erkennen, dass ihm die Ausdehnung seines Gesetzes auf die Gesamtheit der chemischen Verbindungen gelungen wäre, wenn ihn nicht ein allzu früher Tod, den er sich durch seine rücksichtslose Hingabe an die Forschung zugezogen hatte, mitten in dieser Arbeit unterbrochen hätte.

Hieraus gehen zwei Tatsachen hervor. Die eine ist, dass die Atomtheorie allein nicht hinreicht, um die stöchiometrischen Gesetze zu ergeben. Es gehört noch ein besonderer, und zwar ein experimenteller Gedanke dazu, den erst Dalton auf die Atomtheorie anzuwenden gewusst hat. Die zweite ist, dass die Atomtheorie nicht nötig ist, um die stöchiometrischen Gesetze zu ergeben. Denn Richter hatte ein wichtiges Kapitel daraus ohne jede Anwendung der Atomtheorie klargestellt und war im Begriffe, auf gleiche Weise das ganze Gebiet aufzuklären.

Ich werde nun in folgendem zeigen, dass der experimentelle Gedanke, welcher Dalton befähigte, aus der Atomtheorie die stöchiometrischen Gesetze zu entwickeln, an sich bereits hinreicht, um dieses Ziel auch ohne Hilfe der Atomtheorie zu erreichen. Und zwar handelt es sich hierbei um denselben Gedanken, welchen Richter für seine partielle Ableitung dieser Gesetze benutzt hat, und dessen allgemeinere Auffassung in den erwähnten weiteren Arbeiten angebahnt wird.

Der Gedanke, welchen Dalton zur Atomtheorie der Alten hinzugefügt hat, um sie für die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze tauglich zu machen, ist der, dass die Atome eines gegebenen Elements alle unter einander genau gleiche Beschaffenheit, insbesondere genau gleiches Gewicht haben. Denn nur, wenn letzteres der Fall ist, kann man im Sinne Daltons von einem Atomgewicht sprechen. Wären etwa die Atome des Schwefels innerhalb einer Grenze von rund zehn Prozent verschieden schwer, so würde auch das Atomgewicht des Schwefels etwa zwischen 30·5 und 33·5 schwanken, statt genau 32·06 zu betragen.

Dalton war sich über die wesentliche Beschaffenheit dieses Gesichtspunktes klar, wenn ihm vielleicht auch die ganze Tragweite desselben nicht aufging. In seinem New System of Chemical Pilosophy schreibt er (S. 142): „Ob die letzten Teilchen eines Stoffes, wie Wasser, alle gleich sind, d. h. von derselben Gestalt, demselben Gewicht usw., ist eine Frage von einiger Wichtigkeit. Aus dem, was wir wissen, haben wir keinen Grund, eine Verschiedenheit dieser Teile zu vermuten; besteht eine solche aber im Wasser, so muss sie gleicherweise bei den Elementen bestehen, welche das Wasser bilden, nämlich dem Wasserstoff und Sauerstoff. Wären nämlich einige Wasserteilchen leichter als andre, und würde ein Teil der Flüssigkeit bei irgend einer Gelegenheit von solchen leichteren Teilchen gebildet, so müssten sie das spezifische Gewicht des Wassers beeinflussen: ein Umstand, der nicht bekannt ist. Ähnliche Bemerkungen können über jeden andern Stoff gemacht werden; wir werden daher schliessen, dass die letzten Teilchen aller homogenen Stoffe völlig gleich in Gewicht, Gestalt usw. sind. Mit andern Worten: jedes Atom Wasser ist gleich jedem andern Atom Wasser; jedes Atom Wasserstoff gleich jedem andern Atom Wasserstoff usw.“

Der Sperrdruck des vorletzten Satzes rührt von Dalton selbst her zum Zeichen der Wichtigkeit, die dieser jenem Schlusse beilegte. Seine Nachfolger haben diese experimentelle Begründung von Daltons wichtigem Zusatz zur Atomtheorie allerdings meist übersehen, und man wird in den meisten gegenwärtigen Lehrbüchern vergeblich nach einem Hinweis auf die Erfahrungstatsachen suchen, durch welche man die Atomtheorie erst zur Ableitung der stöchiometrischen Gesetze brauchbar macht.

Diese Erfahrungstatsache besteht darin, dass ein jeder reine Stoff bei allen seinen Umwandlungen ohne andersartigen Rest in seine neuen Formen übergeht. Für den Fall der Änderung

der Formarten wird diese Eigenschaft als so wesentlich angesehen, dass sie zur Definition der Reinheit oder Einheitlichkeit des betreffenden Stoffes dient: der Chemiker kristallisiert oder destilliert seinen „unreinen“ Stoff so lange um, unter Beseitigung der Anteile, die sich abweichend verhalten, bis das von Dalton aufgestellte Kriterium der Gleichheit der Atome, nämlich die Konstanz der Eigenschaften, erreicht ist. Umgekehrt gibt es gar kein andres Kennzeichen für die Reinheit eines Stoffes, als eben diese Konstanz seiner Eigenschaften. Mit einem Namen, der in neuerer Zeit zunehmend mehr in Gebrauch gekommen ist, bezeichnet man dieses Verhalten als Hylotropie: ein reiner Stoff ist ein solcher, der hylotrope Umwandlungen gestattet, d. h. der beim Übergang in eine andre Formart unter konstanten Bedingungen von Druck und Temperatur sich vollzieht, und dabei seine Eigenschaften unverändert beibehält, wie gross oder klein auch der umgewandelte Anteil sein mag. Umgekehrt wird ein physikalisch homogener Stoff, der diese Eigenschaft nicht besitzt, als eine Lösung angesprochen, und man weiss, dass eine solche durch gebrochene Destillation oder Kristallisation in zwei oder mehr reine Stoffe, d. h. in solche mit hylotropen Umwandlungen zerlegt werden kann.

Das Daltonsche Kriterium geht indessen noch weiter. Vorsichtige Forscher über Atomgewichte (z. B. Marignac) haben nicht unterlassen, die Einheitlichkeit der Elemente, an denen sie ihre Untersuchungen ausführten, dadurch zu prüfen, dass sie ihre Stoffproben teilweisen chemischen Umwandlungen (z. B. teilweisen Fällungen mittels eines geeigneten Reagens) unterzogen, und sich überzeugten, dass die zuerst und die zuletzt gefällten Anteile wirklich gleiches Atomgewicht haben. Diese Prüfung auf Einheitlichkeit kommt in letzter Linie darauf hinaus, dass die ersten und die letzten Anteile des gefällten Stoffes gleiche Löslichkeit haben. Andre entsprechende Trennungen beruhen auf andern Eigenschaften, z. B. Reaktionsgeschwindigkeiten; sie kommen aber alle auf die allgemeine Forderung hinaus, dass beim sukzessiven Durchführen irgend eines Umwandlungsvorganges die verschiedenen zeitlichen Anteile, die bei dieser Umwandlung erhalten werden, völlig konstante Eigenschaften aufweisen müssen, damit man den sich umwandelnden Stoff als einen reinen oder einheitlichen Stoff, auf den man jene Schlussfolgerung bezüglich der Beschaffenheit seiner Atome anwenden darf, anzusprechen das Recht hat. Um also jenen Schluss anzuwenden, muss man vorher experimentell den Stoff als hylotrop in dem eben definierten allgemeinen Sinne nachweisen.

Somit besteht die Anwendung des Atombegriffes auf das Problem

der stöchiometrischen Gesetze aus zwei Teilen, einem theoretischen oder hypothetischen und einem experimentellen. Der erste besagt, dass es Atome gibt, der zweite beweist, dass sie alsdann gleich sein müssen, insofern sie von einem bestimmten Stoffe stammen. Beide zusammen ergeben die stöchiometrischen Gesetze.

Wenden wir uns nun zu den Forschungen J. B. Richters, die bedeutend älter sind, als die Daltons. Richter ging, wie bekannt, von der Tatsache aus, dass neutrale Salze unter einander bei allen vorkommenden Wechselzersetzungen neutral bleiben, und leitete hieraus in vorbildlich genialer Weise das Gesetz ab, dass Säuren und Basen sich nur nach Verhältnis bestimmter relativer Verbindungs- oder Aequivalentgewichte vereinigen können. Er erkannte, dass nur unter dieser Voraussetzung das Fortbestehen der Neutralität möglich ist. Denn die Neutralität verbürgte, dass bei der Wechselzersetzung keine von den vorhandenen Säuren und Basen im Überschusse nachbleiben konnte, sondern dass sie sich gegenseitig genau neutralisierten. Sei AB eines der fraglichen Salze, so beweist Richters „Urphänomen", das Fortbestehen der Neutralität, dass A und B immer gleichzeitig in äquivalenten Mengen an der Wechselzersetzung teil nehmen, und nie in irgend einem andern Verhältnis. Denn ein jedes andre Verhältnis würde einen nachbleibenden Überschuss von A oder von B verursachen, und dann könnte die Lösung nicht mehr neutral bleiben.

Man erkennt, dass das Richtersche Urphänomen in ganz naher Beziehung zu der experimentellen Erweiterung der antiken Atomtheorie steht, welche Dalton bewirkt hatte. Auch Daltons Überlegung beruht in letzter Analyse darauf, dass beim Eintritt irgend eines Stoffes in eine chemische Verbindung dieser Eintritt stets vollständig erfolgt, auch wenn der Stoff zusammengesetzt ist, da andernfalls bei teilweiser Verbindung ein Rest hinterbleiben würde, der sich wegen des vorhandenen Überschusses an dem weniger verbrauchten Bestandteil anders verhalten müsste, als der ursprüngliche Stoff. Gerade solche Fälle sollen aber ausdrücklich ausgeschlossen werden, da sie sich auf „unreine" Stoffe beziehen.

Die von Richter bereits erkannte Erweiterung seines Gesetzes bezieht sich auf die gegenseitige Substitution der Metalle in ihren Salzen. Richter begriff, dass auch dieser Vorgang durch bestimmte Verbindungsgewichte geregelt wird, denn bei solchen Substitutionen (die Metallsalze wurden damals als Verbindungen der Oxyde mit den wasserfreien Säuren angesehen) ist stets gerade soviel Sauerstoff für die Oxydation des Metalls vorhanden, dass das entstehende Oxyd die Säure genau

sättigt. Die entscheidende Tatsache, die der Fortdauer der Neutralität bei der Wechselzersetzung der Salze entspricht, ist die glatte Bildung des neuen Salzes, ohne Sauerstoffentwicklung oder Säureüberschuss, und man erkennt, dass es sich hier wieder um einen Fall handelt, wo ein zusammengesetzter Stoff (Säure plus Sauerstoff, d. h. das Anion der Sauerstoffsäure) restlos oder als Radikal aus einer Verbindung in die andre übergeht.

Es hat gerade ein Jahrhundert gedauert, bis die Überlegung Richters, der sie selbst nicht zu Ende führen konnte, wieder aufgenommen und durchgeführt wurde. Angeregt durch die Arbeiten Franz Walds wies ich nach[1]), dass man Richters Schlussweise auf chemische Verbindungen aller Art ausdehnen kann, wenn man sich auf das Urphänomen der integralen Reaktion stützt, d. h. auf die experimentelle Tatsache, dass zusammengesetzte Stoffe, wenn sie nur der Definition des reinen Stoffes (S. 508) genügen, ohne Änderung ihrer Zusammensetzung in chemische Verbindung treten. Die Fortdauer der Neutralität bei der Wechselwirkung neutraler Salze erscheint demgemäss nur als ein Sonderfall des allgemeinen Gesetzes der integralen Reaktionen und dadurch geht der Sonderfall der Äquivalentgewichte bei Säuren und Basen in den allgemeinen Fall der Verbindungsgewichte bei chemischen Vorgängen aller Art über.

Nun ist aber dieses experimentelle Gesetz der integralen Reaktionen, welches die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze ohne Mitwirkung der Atomtheorie gestattet, gerade dasselbe experimentelle Gesetz, welches Dalton benutzt hatte, um die notwendige Voraussetzung für die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze aus der Atomtheorie zu beweisen. Hieraus ergibt sich, dass beide Ableitungen auf derselben experimentellen Tatsache beruhen, d. h. im Wesen identisch sind, nur dass die Daltonsche den Umweg über die Annahme der Atome geht, während die Wald-Ostwaldsche keiner weiteren Annahme bedarf. Wir haben also wieder ein sehr auffallendes Beispiel für den allgemeinen Satz aus der Psychologie der Wissenschaft, dass man nämlich auf das Einfachste immer erst zuletzt kommt.

Bekanntlich ist durch die Forschungen der neuesten Zeit die Existenz der Atome insofern nachgewiesen worden, als die körnige oder diskrete Beschaffenheit der wägbaren Stoffe in einer Anzahl unzweideutiger

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, 506 (1904). — Prinzipien der Chemie, S. 379. Leipzig 1907.

Fälle experimentell aufgezeigt worden ist, wobei insbesondere die massgebenden Zahlenwerte der entsprechenden Eigenschaften sich übereinstimmend mit den Forderungen der kinetischen Theorie erwiesen haben. Es ist sehr bemerkenswert, dass diese langgesuchte Bestätigung der Atomhypothese keineswegs auf dem Felde gefunden worden ist, auf welchem man sie so lange als unersetzbar angesehen hat, nämlich dem stöchiometrischen, sondern dass Erscheinungen ganz andrer Art erst den Beweis ermöglicht haben. Wir begreifen jetzt, warum das nicht anders sein konnte. Die Existenz der stöchiometrischen Gesetze hat, wie wir jetzt einsehen, mit der Existenz oder Nichtexistenz der Atome gar nichts zu tun. Denn da die atomistische Ableitung sich derselben tatsächlichen Grundlage bedient, wie die unmittelbare, so ist die Einbeziehung der Atome nicht wesentlich. Sie dienen wie ein willkürlicher Koeffizient bei der Ausrechnung einer Gleichung, der zwar die Rechnung in gewissem Sinne erleichtert (wenn auch nicht vereinfacht), aus dem Resultat sich aber heraushebt.

Über die Kuprosulfite von Étard und Rogojski.

Von

Ludwig Ramberg.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Lund.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

I.

Obwohl fast ein Jahrhundert vergangen ist, seitdem Chevreul[1]) die erste Mitteilung über Kuprosulfit veröffentlichte, ist die Frage von der Zusammensetzung, ja sogar der Existenz dieses Salzes noch nicht endgültig erledigt. Rammelsberg[2]) zeigte, dass Chevreuls Salz keineswegs das einfache Kuprosulfit ist, sondern ein Kuprokuprisulfit der Formel $Cu_2SO_3 . CuSO_3 . 2H_2O$. Die Angaben Rammelsbergs wurden von Rogojski[3]) und etwas später von Péan de Saint-Gilles[4]) bestätigt, entgegen der Behauptung Muspratts[5]), der durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kupferoxyd ein Salz der Zusammensetzung $Cu_2SO_3 . H_2O$ erhalten haben wollte. In derselben Abhandlung, wo Rogojski die Rammelsbergsche Formel des Salzes von Chevreul erhärtete, teilte er mit, er habe durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das von ihm dargestellte Ammoniumkuprosulfit $Cu_2SO_3 . (H_4N)_2SO_3$ ein rotes Salz der Zusammensetzung $Cu_2SO_3 . H_2O$ erhalten und somit zum erstenmal das wahre Kuprosulfit dargestellt. Indessen konnten weder Péan de Saint-Gilles[6]) noch Svensson[7]) das Salz in der von Rogojski angegebenen Weise gewinnen und scheinen geneigt, seine Existenz in Abrede zu stellen. Später hat aber Étard[8]) nicht nur das rote Salz von Rogojski nach verschiedenen Methoden

[1]) Ann. Chim. phys. [1] **83**, 181 (1812).
[2]) Pogg. Ann. **67**, 397 (1846).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **53**, 409 (1851).
[4]) Ann. Chim. phys. [3] **42**, 23 (1854).
[5]) Ann. d. Chemie u. Pharmacie **64**, 243 (1848).
[6]) Loc. cit. S. 32.
[7]) Lunds Universitets Årsskrift 1869, siehe a. Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 713 (1871).
[8]) Compt. rend. **95**, 36 (1882).

(auch nach der von Rogojski angegebenen) dargestellt, sondern auch ein weisses Salz beschrieben, das sich beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine siedende Lösung von Kupriacetat in verdünnter Essigsäure bilden und mit Rogojskis Salz isomer sein soll. Es kann kaum wundernehmen, dass man in Betracht der Seltenheit von Isomerieerscheinungen bei einfacheren anorganischen Verbindungen die Angaben Étards mit einer gewissen Reservation aufgenommen hat[1], ohne dass dieselben meines Wissens bisher einer Nachprüfung unterzogen wären.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Verbindungen der Äthylthioglykolsäure mit Kuprosalzen[2]) habe ich die Angaben Rogojskis und Étards einer Revision unterworfen, wobei es sich herausgestellt hat, dass sie im grossen und ganzen richtig sind, nur dass die beiden Salze keine ganz übereinstimmende Zusammensetzung besitzen, indem das rote Salz von Rogojski ein Monohydrat, $Cu_2SO_3 . H_2O$, das weisse Salz von Étard aber ein Semihydrat, $Cu_2SO_3 . {}^1/_2 H_2O$ ist. — Die folgende Mitteilung umfasst nur den präparativen und analytischen Teil der Untersuchung. Über die Versuche, die Konstitution der beiden Salze näher zu erforschen, soll später berichtet werden, wenn sie zum Abschluss gebracht sind. Die Eigenschaften der Verbindungen lassen leider den Erfolg dieser Versuche recht fraglich erscheinen.

II. Das Salz von Étard:

Kuprosulfitsemihydrat, $Cu_2SO_3 . {}^1/_2 H_2O$.

Die Darstellung dieser Verbindung beschreibt Étard[3]) in folgenden Worten: „Le verdet cristallisé se dissout à l'ébullition dans l'acide acétique à 8° du commerce. Si, dans cette solution saturée, filtrée et maintenue en ébullition, on fait arriver du gaz sulfureux, la liqueur verte prend une coloration bleu foncé, comme s'il y avait là un sel ammoniacal, et bientôt il se fait un précipité d'écailles blanches nacrées —; il convient de mettre fin à l'expérience peu de temps après son début, sans quoi le sel blanc se transformerait dans un des sels violets basiques —". Wie oben erwähnt, hat das Salz nach Étard die Zusammensetzung Cu_2SO_3, H_2O.

Unter „acide acétique à 8°" ist wohl Essigsäure von 8° Baumé zu verstehen, d. h. von 42—45% Essigsäuregehalt, je nachdem mit „rationellen" oder „gewöhnlichen" Baumé-Graden gerechnet wird. Indessen ist die Verwendung einer so verdünnten Säure keineswegs

[1]) Siehe z. B. Abegg-Auerbach, Handb. d. anorg. Chemie II, 1, S. 588.

[2]) Lunds Universitets Årsskrift, 1908.

[3]) Loc. cit. S. 37.

zweckentsprechend, weil man in diesem Falle gezwungen ist, das Einleiten des Schwefeldioxydes nach kurzer Zeit ($1^1/_2$ bis 2 Minuten) und gerade im richtigen Moment abzubrechen, wenn man ein einigermassen reines Produkt erhalten will. Dagegen gelingt die Darstellung des Salzes leicht und sicher, wenn man sich einer konzentrierteren Säure bedient. Bei den folgenden Versuchen wurde eine wässerige Essigsäure von 65% (entsprechend $D_4^{15} = 1{\cdot}071$) verwendet.

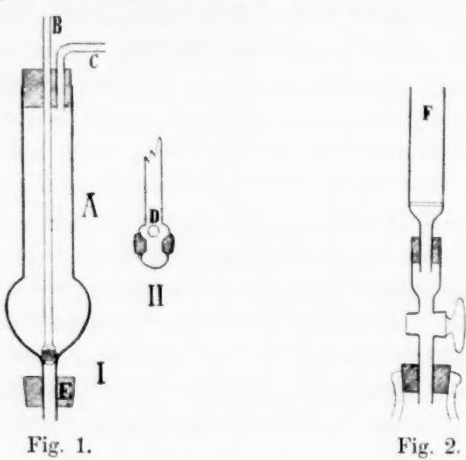


Fig. 1. Fig. 2.

Die Reaktion wird zweckmässig in dem beistehend abgebildeten Apparat vorgenommen. Ein grosses Chlorcalciumrohr *A* wird mit einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Rohr *C* hindurchgeht, das zur Abfuhr überschüssigen Schwefeldioxydes dient, während durch die andre zentrale Bohrung ein gerades Rohr *B* geführt wird. Das untere Ende von *B* ist zugeschmolzen und mit zwei Wülsten versehen, die einen aus einem Kautschukschlauch geschnittenen Ring festhalten, der zum Verschluss der untern Öffnung des Rohres *A* dient (der Unterteil des Rohres *B* ist in Fig. 1, II in grösserm Massstab abgebildet). In dem obern Wulst befindet sich ein Loch *D*, durch welches der Gasstrom in die Flüssigkeit tritt, welche dadurch sehr effektiv umgerührt wird. Das untere Rohr von *A* trägt einen Kork *E*, der in das mit eingeschmolzener, poröser Porzellanplatte versehene Filtrierrohr *F* (Fig. 2) passt, das in aus der Figur ersichtlicher Weise mit einer Saugflasche in Verbindung steht. Der Apparat *A* ist während der Reaktion in siedendem Wasser eingesenkt.

50 ccm 65%iger Essigsäure werden mit gepulvertem Kupriacetat gekocht. Wenn die Lösung gesättigt ist, lässt man 10 bis 15 Sekun-

den absetzen und dekantiert dann die Flüssigkeit durch einen auf das Rohr *B* mit einem Schlauchstück aufgesetzten Trichter in den Apparat *A*. Sodann wird während 5 bis 7 Minuten durch *B* ein lebhafter Strom von möglichst luftfreiem Schwefeldioxyd eingeleitet. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine tiefblaue Farbe an und bald beginnt die Abscheidung kleiner Kristallblättchen des Sulfites, denen sich später Kriställchen von Kupfersulfat beimischen. Nach Verlauf der angegebenen Zeit (die bis auf 10 Minuten — aber nicht mehr — ausgedehnt werden kann) wird der Apparat *A* aus dem siedenden Wasser genommen und auf das Filtrierrohr aufgesetzt. Durch Heben des Rohres *B* bringt man den Niederschlag auf das Filter, wo er mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Beim Waschen ist es nicht nötig, den Niederschlag allzu ängstlich vor Luftzutritt zu schützen.

Das Sulfit bildet ein glänzendes, schwach bernsteingelbes[1]) Kristallpulver. Unter dem Mikroskop erscheint es als sechsseitige Tafeln, die nach einer Bestimmung von Herrn Assistenten A. Westergård dem hexagonalen System angehören. Fast immer werden unter den fast farblosen sechsseitigen Tafeln vereinzelte rote Prismen beobachtet, deren Menge aber beim Einhalten der oben angegebenen Arbeitsweise niemals 1 % der Tafeln erreicht. Wenn aber das Schwefeldioxyd lufthaltig ist, oder das Einleiten des Gases allzulange fortgesetzt wird, nimmt die Menge der roten Prismen beträchtlich zu.

Bei der Analyse wurden folgende Methoden verwendet: Kupfer wurde elektrolytisch bestimmt nach Lösen der Substanz in Salpetersäure; zur Schwefelbestimmung wurde das Salz in bromhaltiger Salzsäure gelöst und nach Verdampfen überschüssiger Säure und Verdünnen mit Wasser mit Chlorbaryum gefällt; das Wasser wurde bestimmt durch vorsichtiges Erhitzen des mit einem grossen Überschusse Kaliumbichromats gemischten Salzes (zuletzt bis zum Schmelzen des Chromats) im trockenen Luftstrome und Wägung des in einem Chlorcalciumrohr aufgefangenen Wassers. Die Analysen sind an Substanzproben verschiedener Darstellung ausgeführt.

1.	0·2258 g	Substanz,	0·1327 g Cu,
2.	0·2302 g	„	0·1354 g Cu,
3.	0·2192 g	„	0·2358 g $BaSO_4$,
4.	0·2246 g	„	0·2404 g $BaSO_4$,
5.	0·5146 g	„	0·0218 g H_2O,
6.	0·5580 g	„	0·0237 g H_2O.

[1]) Étard bezeichnet es als „incoloré ou légèrement ambré". Ich habe es niemals ganz farblos erhalten.

	Berechnet für		Gefunden
	$Cu_2SO_3 . H_2O$ = 225·3	$Cu_2SO_3 . {}^1/_2 H_2O$ = 216·3	
Cu	56·46%	58·81%	58·77, 58·82%
S	14·23	14·82	14·77, 14·70
H_2O	8·00	4·16	4·24, 4·25.

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung mit den aus der Formel $Cu_2SO_3 . {}^1/_2 H_2O$ berechneten Werten eine vorzügliche.

Zur Bestimmung der zur Oxydation eines Mols erforderlichen Anzahl Oxydationsäquivalente wurde eine abgewogene Menge des Salzes in überschüssige, mit Schwefelsäure versetzte Chamäleonlösung, die sich in einer Stöpselflasche befand, geschüttet, und, nachdem alles aufgelöst[1] (was in 3 bis 4 Minuten geschah), Oxalsäurelösung bis zur Entfärbung zugesetzt und dann mit Chamäleonlösung zurücktitriert. Unter diesen Umständen soll ein Mol offenbar vier Oxydationsäquivalente verbrauchen. Dies ist in der Tat auch der Fall:

1. 0·1003 g Substanz, 18·25 ccm 0·1020-norm. $KMnO_4$,
2. 0·1007 g „ 18·27 ccm 0·1020-norm. $KMnO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Oxydationsäquivalente pro Mol (= 216·3 g)	4·00	4·01, 4·00.

Ferner wurde eine Bestimmung des Kuprokupfers allein in der Weise ausgeführt, dass die in einer kleinen Glasschale abgewogene Substanz in verdünnte Salzsäure eingeworfen wurde, die in einer etwa 300 ccm fassenden dünnwandigen Waschflasche mit eingeschliffenem Stöpsel unter Durchleiten von Kohlendioxyd ausgekocht war. Nach Einwerfen der Substanz wurde noch etwa 30 Minuten im Kohlendioxydstrome weiter gekocht, um das Schwefeldioxyd auszutreiben und dann nach Erkalten auf Zimmertemperatur mit Chamäleonlösung titriert. Die Lösung war ganz klar und farblos. 0·1981 g Substanz verbrauchten 17·94 ccm 0·1020-norm. $KMnO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Oxydationsäquivalente pro Mol (= 216·3 g)	2·00	2·00.

Es ist somit festgestellt, dass die Substanz ein reines Kuprosulfit der Formel $Cu_2SO_3 . {}^1/_2 H_2O$ ist.

Bezüglich der Ausbeute sei erwähnt, dass man beim Verwenden der oben angegebenen Menge der Kupriacetatlösung 1·0 bis 1·1 g des Salzes erhält. Nun sind in 50 ccm der Acetatlösung etwa 2·9 g Kupri-

[1]) Wie zu erwarten war, scheiden sich Flitterchen von metallischem Kupfer ab, werden aber schnell wieder aufgelöst.

acetat (wasserfreies Salz) enthalten [1]. Die Ausbeute beträgt somit 87 bis 96% der nach der Reaktionsgleichung:

$$3\,Cu(CO_2CH_3)_2 + 2\,SO_2 + 3\,H_2O = Cu_2SO_3 + CuSO_4 + 6\,HCO_2CH_3$$

berechneten.

Weil es möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich schien, dass man bei Verwendung einer verdünnteren Essigsäure, wie es Étard angibt, ein wasserreicheres Salz erhalten könne, wurden einige Versuche ganz in der oben angegebenen Weise aber mit Essigsäure von 45% angestellt. Der Schwefeldioxydstrom wurde bei diesen Versuchen nach zwei Minuten abgestellt. Das Produkt war dem früher erhaltenen ganz ähnlich. Die folgenden Analysen zeigen, dass auch in diesem Falle das Semihydrat gebildet wurde.

1.	0·2212 g Substanz,	0·1297 g Cu,	
2.	0·2240 g „	0·2411 g $BaSO_4$.	
Berechnet für $Cu_2SO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$:		Cu 58·81%	S 14·82%
Gefunden:		Cu 58·63	S 14·78.

Die Angaben Étards über den Wassergehalt des Salzes sind also fehlerhaft.

Wie schon Étard beobachtete, tritt beim Einleiten des Schwefeldioxydes in die Lösung von Kupferacetat in verdünnter Essigsäure eine intensive, tiefblaue Farbe auf, die an die einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung erinnert. Diese Farbe scheint nicht durch das Schwefeldioxyd (etwa durch Komplexbildung mit dem Kuprisalz) bedingt zu sein, sondern ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem gleichzeitigen Vorhandensein von Kupri- und Kuprosalz in der Lösung verknüpft, wie man durch folgenden einfachen Versuch zeigen kann: Zwei Proben derselben Lösung von Kupriacetat in wässeriger Essigsäure werden in zwei Probierrohren zum Kochen erhitzt. Wenn man jetzt eine blanke Kupferdrahtnetzrolle in das eine Rohr gleiten lässt, so nimmt die Lösung in diesem Rohr bald die tiefblaue Farbe an, während die andre Probe grün bleibt. Mitunter erscheinen beim anhaltenden Kochen der Lösung mit Kupfermetall weisse Kriställchen von Kuproacetat, die indessen bald wieder in Kupfer und Kupriacetat zerfallen. Über die Ursache der blauen Farbe sollen weitere Versuche angestellt werden.

Es verdient Erwähnung, dass das erste isolierbare Produkt der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in wässeriger Essigsäure gelöstes Kupriacetat das von Péchard [2] zuerst rein dargestellte Kuproacetat

[1] Die Bestimmungen dieser Zahl wurden an dekantierter Lösung, so wie sie bei der Reaktion verwendet wird, ausgeführt.

[2] Compt. rend. **136**, 504 (1903).

ist. Die Isolierung dieses interessanten Salzes ist mir in folgender Weise gelungen: 50 ccm bei Siedehitze gesättigter Lösung von Kupriacetat in wässeriger Essigsäure von 65% wurden in einem grossen, offenen Reagenzglase in vollem Sieden gehalten, während ein schneller Strom von Schwefeldioxyd in die Lösung eingeleitet wurde. 30 bis 40 Sekunden nach dem Erscheinen eines kristallinischen Niederschlages wurde der Gasstrom abgestellt und der Niederschlag schnell in das Filtrierröhrchen (Fig. 2) gebracht. Dann wurde das Filtrierröhrchen sogleich mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrung ein Rohr für Zuleitung von trockenem Kohlendioxyd ging. Durch diese einfache Vorrichtung war es möglich, die ausserordentlich oxydablen Kristalle bei völligem Luftabschluss mit im Kohlendioxydstrome ausgekochtem und erkaltetem Eisessig und zuletzt mit über Natrium frisch getrocknetem Äther zu waschen. Es wurden so etwa 0·4 g eines farblosen Kristallpulvers erhalten, das in trockener Luft ziemlich beständig war, sich aber in feuchter Luft sogleich orangegelb färbte unter Abscheidung von Kupferoxydulhydrat. Unter dem Mikroskop erschien die Substanz als Tafeln mit rektangulärem Umriss. Sie erwies sich als schwefelfrei, und die Analyse gab Werte, die mit den aus der Formel $CuCO_2CH_3$ berechneten gut stimmen:

1. 0·1612 g Substanz, 0·0837 g Cu
2. 0·2132 „ „ 0·1526 „ CO_2 und 0·0460 g H_2O

Berechnet für $CuCO_2CH_3$ = 122·6	Cu 51·88 %	C 19·57 %	H 2·47 %
Gefunden	Cu 51·92	C 19·52	H 2·41.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Schwefeldioxyd wird das Acetat sehr schnell in das Sulfit umgewandelt.

III. Das Salz von Rogojski:

Kuprosulfitmonohydrat, $Cu_2SO_3 . H_2O$.

Nach Rogojski[1]) erhält man ein rotes Kuprosulfit der Formel $Cu_2SO_3 . H_2O$, wenn man das Ammoniumkuprosulfit Cu_2SO_3, $(H_4N)_2SO_3$ in Wasser zerteilt und längere Zeit hindurch durch die Flüssigkeit einen Strom von Schwefeldioxyd leitet. Wie oben angegeben, konnten weder Péan de Saint-Gilles noch Svensson dieses Salz nach den Angaben Rogojskis darstellen. Svensson erhielt nur das Salz von Chevreul, Péan de Saint-Gilles gibt an, dass er nur bei Luftzutritt ein rotes Salz erhalten habe, das sich im wässerigen Ammoniak mit blauer Farbe löste und etwas Ammoniumsulfit enthielt, beim Arbeiten in Wasser-

[1]) A. a. S. S. 408.

stoffatmosphäre bleibe das weisse Ammoniumkuprosulfit auch bei längerer Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure unverändert. Étard konnte dagegen die Angaben Rogojskis bestätigen.

Um diese streitigen Angaben zu prüfen, stellte ich das wasserfreie Ammoniumkuprosulfit von Rogojski in folgender bequemer Weise dar: 20 g Kupfervitriol wurden in 60 ccm lauwarmem Wasser gelöst, 60 ccm Ammoniaklösung von spez. Gewicht 0·91 zugefügt und in die Lösung ohne Abkühlung ein lebhafter Strom von Schwefeldioxyd geleitet, bis die Flüssigkeit farblos und mit dem Gase gesättigt war. Das ausgeschiedene Kristallpulver wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 12·0 — 12·2 g. Die Analysen zeigten, dass das Salz ganz rein war.

1. 0·3341 g Substanz, 0·1314 g Cu
2. 0·2935 „ „ 0·4227 „ $BaSO_4$
3. 0·2997 „ „ 17·90 ccm 0·1038-norm. HCl (Destillation mit Kalilauge)

	Berechnet für $Cu_2SO_3 . (H_4N)_2SO_3$ = 323·4	Gefunden
Cu	39·33 %	39·33 %
H_4N	11·17	11·20
S	19·83	19·77

Nach Commaille[1]) soll man in der angegebenen Weise das wasserhaltige Salz Cu_2SO_3, $(H_4N)_2SO_3$, $2H_2O$ erhalten. Ich habe keine Gelegenheit gehabt, die Originalabhandlung Commailles zu sehen; vielleicht hat er andre Konzentrationen verwendet als ich. Das Ammoniumkuprosulfit bildet mikroskopische, sechsseitige Täfelchen, die dem hexagonalen System angehören (Westergård).

5 g des Ammoniumdoppelsalzes wurden in etwa 100 ccm einer fast gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure eingetragen, die sich in einem mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kolben befand, und ein langsamer Strom von Schwefeldioxyd wurde während 6 Stunden unter häufigem Schütteln durch die Flüssigkeit geleitet. Währenddessen wurde die Flüssigkeit einmal abdekantiert und durch eine frische Lösung von schwefliger Säure ersetzt. Das weisse Kristallpulver nahm bald eine ziegelrote Farbe an, und nach Verlauf der angegebenen Zeit konnten keine weisse Täfelchen unter dem Mikroskop entdeckt werden, sondern nur rote, schlecht ausgebildete, prismatische Kristalle. Das Kristallpulver wurde abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

[1]) Dammers Handbuch der anorg. Chemie II, **2**, 692. Journ. Pharm. [4], **6**, 110 (1867).

Berechnet für $Cu_2SO_3 . H_2O$ = 225·3		Gefunden
Cu	56·46 %	57·98, 57·91 %
S	14·23	13·79 %

0·1139 verbrauchten 20·70 ccm 0·1015-norm. $KMnO_4$, entsprechend 4·16 Oxydationsäquivalente pro Mol (225·3 g). Das Salz war somit nicht reines Kuprosulfit. Ammoniak konnte qualitativ nachgewiesen werden und beim Lösen in Salzsäure blieb ein beträchtlicher dunkelgefärbter Rest ungelöst, der wenigstens zum Teil aus metallischem Kupfer bestand, weil er beim Reiben mit einem Glasstab den charakteristischen Kupferglanz annahm. Wenn man aus dem mittlern Kupfergehalt (57·95 %) die Zusammensetzung der Substanz als Gemisch von $Cu_2SO_3 . H_2O$ und Cu berechnet, findet man 96·6 % $Cu_2SO_3 . H_2O$ und 3·4 % Cu. Ein solches Gemisch fordert 13·75 % S und 4·11 Oxydationsäquivalente pro 225·3 g, was mit den gefundenen Werten vorzüglich stimmt.

Eine andre Portion des Ammoniumdoppelsalzes wurde nur während $2^1/_2$ Stunden in gleicher Weise wie oben mit schwefliger Säure behandelt. Das resultierende Produkt enthielt 58·57 % Cu!

3 g des Ammoniumkuprosulfites wurden in eine Einschmelzflasche von etwa 100 ccm geschüttet und die Luft durch einen raschen Kohlendioxydstrom, der durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr eingeführt wurde, ausgetrieben. Indessen wurde im Kohlendioxydstrome ausgekochtes Wasser mit möglichst luftfreiem Schwefeldioxyd gesättigt und diese Lösung durch ein weites Kapillarrohr in die Flasche gepresst, wonach der Hals der Flasche zugeschmolzen wurde, indem man den Inhalt mit der Hand erwärmte, so dass Blasen von Schwefeldioxyd entwichen. In demselben Moment, wo das weisse Kristallpulver mit der Lösung in Berührung kam, begann es, sich rot zu färben, und nach $2^1/_2$ Stunden waren auch unter dem Mikroskop keine weissen Kristalle zu sehen. Damit durfte die Angabe Péan de Saint-Gilles, dass bei Luftabschluss keine Umwandlung eintritt, als unzutreffend gelten müssen.

Bei der Analyse der roten Kriställchen, die sich unter dem Mikroskop als etwas besser ausgebildet als die früher erhaltenen Proben erwiesen, wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0·2576 g Substanz, 0·1453 g Cu
2. 0·2220 „ „ 0·2302 „ $BaSO_4$.

Berechnet für $Cu_2SO_3 . H_2O$		Gefunden
Cu	56·46 %	56·41 %
S	14·23	14·24 .

In Salzsäure löste sich die Substanz ohne wägbaren Rückstand, und beim Titrieren mit Chamäleon verbrauchten 0·1128 g 20·14 ccm 0·1015-

norm. $KMnO_4$, entsprechend 4·08 Oxydationsäquivalente pro Mol (225·3 g). Aber trotz der vorzüglich stimmenden Analysenzahlen war die Substanz nicht rein, denn Ammoniak konnte qualitativ nachgewiesen werden!

Wenn man also durch Digerieren des Ammoniumkuprosulfits mit wässeriger schwefliger Säure fast reines Kuprosulfit gewinnen kann, so scheint es nicht möglich zu sein, das Salz in dieser Weise ganz rein zu erhalten.

Dagegen gelang die Darstellung des reinen Kuprosulfitmonohydrates auf dem von Étard angegebenen Wege, d. h. durch Digerieren des Sulfites von Étard mit wässeriger schwefliger Säure bei Luftabschluss.

In zwei Rohre von etwa 10 ccm Volumen wurden je 0·9 g des Étardschen Salzes gebracht, die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, eine in der oben angegebenen Weise bereitete luftfreie Lösung von schwefliger Säure eingepresst und die Rohre zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das eine Rohr wurde nach 36, das andere nach 63 Stunden geöffnet. Der Inhalt wurde abgesaugt und wie gewöhnlich gewaschen. Er stellte ein ziegelrotes Pulver dar; unter dem Mikroskop zeigte er sich als kleine, nicht sehr gut ausgebildete Prismen mit rektangulärem Querschnitt. Bei der Analyse erhielt ich folgende Werte:

1.	0·2221 g	Substanz,	0·1250 g Cu
2.	0·2190 „	„	0·1239 „ Cu
3.	0·2128 „	„	0·2215 „ $BaSO_4$
4.	0·4236 „	„	0·0340 „ H_2O.

	Berechnet für $Cu_2SO_3 . H_2O$ = 225·3	Gefunden.
Cu	56·46 %	56·28, 56·58 %
S	14·23	14·29 %
H_2O	8·00	8·03

0·1056 g in überschüssiger Chamäleonlösung gelöst, verbrauchten 18·40 ccm 0·1020-norm. $KMnO_4$, entsprechend 4·00 Oxydationsäquivalente pro Mol (225·3 g).

0·2044 g, in verdünnter Salzsäure gelöst, verbrauchten nach Wegkochen des Schwefeldioxydes 17·60 ccm 0·1020-norm. $KMnO_4$, entsprechend 1·98 Oxydationsäquivalente pro Mol. (Nur ein kaum wahrnehmbarer Rückstand blieb ungelöst.)

Die Substanz muss somit als das reine Kuprosulfitmonohydrat, Cu_2SO_3, H_2O, bezeichnet werden.

IV. Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in wässeriger Essigsäure gelöstes Kupriacetat entsteht ein fast farbloses, in hexagonalen Blätt-

chen kristallisierendes Kuprosulfit von der Zusammensetzung Cu_2SO_3 . $.^1/_2 H_2O$. Die von Étard angegebene Formel $Cu_2SO_3 . H_2O$ ist nicht richtig. Wenn die Einwirkung des Schwefeldioxydes rechtzeitig unterbrochen wird, lässt sich Kuproacetat aus der Lösung isolieren.

2. Wird das weisse Sulfit bei Luftabschluss mit wässeriger schwefliger Säure behandelt, so wandelt es sich in das rote Salz von Rogojski, $Cu_2SO_3 . H_2O$, um.

3. Das wasserfreie Ammoniumkuprosulfit von Rogojski kann durch Sättigung einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung gewisser Konzentration mit Schwefeldioxyd sehr leicht und zwar ganz rein gewonnen werden.

4. Wird das Ammoniumkuprosulfit mit wässeriger schwefliger Säure bei Luftabschluss behandelt, so wandelt es sich, übereinstimmend mit den Angaben Rogojskis und Étards, in das rote Kuprosulfit um, jedoch wird dieses Salz nicht ganz rein erhalten, sondern enthält Spuren von Ammoniumsalzen.

Über Löslichkeitsbeeinflussung.
Dritte Abhandlung.

Von

V. Rothmund.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die Abweichungen, welche gelöste Stoffe, speziell Elektrolyte von den Gasgesetzen zeigen, sind in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten und Gesichtspunkten zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden und zwar sind es vor allem die Erscheinungen der Löslichkeitsbeeinflussung und die Frage nach der Ursache der Ungiltigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten, die die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. Auf dem ersteren Gebiete hat man sich besonders mit den Fällen, in denen der gelöste Stoff ein Nichtelektrolyt ist und dem Lösungsmittel ein Salz zugesetzt wird, mit der „Aussalzung" beschäftigt, während der reziproke Vorgang, in dem ein Salz den Bodenkörper bildet und dem Wasser ein Nichtelektrolyt zugesetzt ist, viel weniger genau bekannt ist.

Eine experimentelle Untersuchung dieser Verhältnisse bei möglichst verdünnten Lösungen bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit; es ist hier ein Einfluss von ähnlicher Grössenordnung zu erwarten, da theoretische Überlegungen auf einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen führen.

Eine Reihe von Untersuchungen, unter denen die von Schiff[1]), Gerardin[2]), Giraud[3]), Bodländer[4]), Lobry de Bruyn[5]), Bathrick[6]), Taylor[7]), Arrhenius[8]) und W. Herz und seinen Mitarbeitern[9])

[1]) Lieb. Ann. **118**, 362 (1861).

[2]) Ann. Chim. Phys. [4] **5**, 129 (1865).

[3]) Bull. Soc. Chim. **43**, 552 (1885).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 308 (1891).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 782 (1892).

[6]) Journ. Phys. Chem. **1**, 160 (1897).

[7]) Journ. Phys. Chem. **1**, 724 (1897).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 225 (1899).

[9]) W. Herz u. M. Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 315 (1904); **45**, 262 (1905); **46**, 193 (1905). — W. Herz u. G. Anders **52**, 164 (1907); **55**, 271 (1907). — W. Herz u. Kuhn **58**, 159 (1908); **60**, 152 (1908).

hervorgehoben seien, sind zwar auf diesem Gebiete ausgeführt. In der Regel handelt es sich jedoch nur um den Einfluss von Alkoholzusatz auf die Löslichkeit von Salzen, welche dadurch fast ausnahmslos herabgedrückt wird. In den meisten Fällen sind die untersuchten Salze zu leicht löslich und die Menge des zugesetzten Stoffes zu gross, als dass man hier einfache Beziehungen erwarten könnte.

Ich habe es vor allem für wichtig gehalten, möglichst verschiedenartige Stoffe und möglichst verdünnte Lösungen zu untersuchen, also nur ziemlich schwer lösliche Salze mit Zusätzen, deren Konzentration höchstens einfach normal war. Die vielfach verbreitete Annahme, dass unter diesen Umständen eine erhebliche Löslichkeitsbeeinflussung nicht stattfindet, hat sich als unrichtig erwiesen.

Theoretische Betrachtungen.

Dass eine Gegenseitigkeit zwischen dem Einfluss eines Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit eines Salzes und dem reziproken Vorgang besteht, habe ich früher auf theoretischem Wege unter der Voraussetzung, dass jeder Stoff für sich den Gasgesetzen gehorcht, ableiten können[1]) und hierfür die Formel:

$$\frac{1}{\eta_2'} \ln \frac{\eta_1}{\eta_1'} = \frac{1}{\eta_1'} \ln \frac{\eta_2}{\eta_2'}, \qquad (1)$$

gefunden, worin η_1 und η_1' die Löslichkeit des ersten Stoffes in Wasser bzw. in einer mit dem zweiten Stoff gesättigten Lösung und η_2 und η_2' die entsprechenden Grössen für den zweiten Stoff bedeuten. Ist der eine Stoff, dessen Löslichkeiten mit η_1 und η_1' bezeichnet sind, ein Elektrolyt und i der van 't Hoffsche Faktor desselben, so ist an Stelle der obigen Gleichung zu setzen:

$$\frac{i}{\eta_2'} \ln \frac{\eta_1}{\eta_1'} = \frac{1}{\eta_1'} \ln \frac{\eta_2}{\eta_2'}. \qquad (2)$$

Allgemeiner lässt sich das Problem auf Grund der erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen von Nernst[2]) und Jahn[3]) behandeln. Ich möchte hier im engsten Anschluss an die Entwicklung dieser beiden Forscher die Theorie der Erscheinung möglichst kurz wiedergeben; die Berechnung soll unter Anwendung des chemischen Potentials durchgeführt werden, einer Funktion, die bekanntlich auch dort zugrunde

[1]) Z. f. Elektroch. **7**, 675 (1901). — Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 611 (1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 487 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 257 (1902). — Hoffmann u. Langbeck Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 385 (1905).

gelegt wird. Jahn benützt direkt diese Funktion, Nernst die Partialdrucke, deren einfache Beziehung zum chemischen Potential bekannt ist. Ersterer geht von der Annahme aus, dass den Werten für die Energie und das Volumen der Lösung Glieder anzufügen sind, die der gegenseitigen Beeinflussung der in der Lösung anwesenden Molekeln Rechnung tragen. Da jedoch die Grösse dieser Zusatzglieder doch nicht experimentell unmittelbar bestimmt werden kann und sie schliesslich bei der Rechnung zusammengezogen werden, glaube ich, dass der von Nernst eingeschlagene Weg, diese Korrektionsglieder unmittelbar an den Werten für den Partialdruck oder, was auf dasselbe hinauskommt, für das Potential anzubringen, vorzuziehen ist.

Es sei hier zunächst die Löslichkeitsänderung betrachtet, welche ein binäres, wasserfrei kristallisierendes schwer lösliches und praktisch vollständig dissociiertes Salz durch den Zusatz eines indifferenten Stoffes erfährt.

M soll das chemische Potential des festen Salzes, μ_1 dasjenige des nicht dissociierten Anteils, μ_2 und μ_3 dasjenige der beiden Ionen in der Lösung bezeichnen. Dann ist:

$$M = \mu_1 = \mu_2 + \mu_3. \tag{1}$$

Wenn wir die Gasgesetze als vollkommen giltig ansehen könnten, so liesse sich für jede Stoffart der Zusammenhang der chemischen Potentiale mit seiner Konzentration c durch einen Ausdruck von der Form:

$$\mu = A + RT \ln c$$

darstellen. Um den Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung zu tragen, fügen wir den Werten von μ noch Korrektionsglieder hinzu, welche den Konzentrationen der in der Lösung anwesenden Stoffe proportional sind. Wir erhalten so für eine nur das Salz enthaltende Lösung:

$$\left.\begin{aligned} \mu_2 &= A_2 + RT \ln c_2 + \alpha_2 c_2 + \alpha_{23} c_3 + \alpha_{21} c_1 \\ \mu_3 &= A_3 + RT \ln c_3 + \alpha_3 c_3 + \alpha_{32} c_2 + \alpha_{31} c_1 \end{aligned}\right\}. \tag{2}$$

c_1 bedeutet die Konzentration des nicht dissociierten Salzes, c_2 und c_3 diejenige seiner Ionen, die α sind kleine als konstant anzunehmende Koeffizienten, welche der gegenseitigen Einwirkung der Molekelarten, deren Indices sie zeigen, Rechnung tragen. Sie sind proportional den von Nernst mit α und von Jahn mit φ bezeichneten Grössen.

Nach Nernst[1]) ist:

[1]) Loc. cit.

$$\alpha_2 = \alpha_3; \quad \alpha_{21} = \alpha_{31}; \quad \alpha_{23} = \alpha_{32};$$

ferner ist natürlich:

$$c_2 = c_3.$$

Dadurch vereinfachen sich die obigen Gleichungen zu:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_2 = A_2 + RT \ln c_2 + (\alpha_2 + \alpha_{23})c_2 + \alpha_{12}c_1 \\ \mu_3 = A_3 + RT \ln c_2 + (\alpha_2 + \alpha_{23})c_2 + \alpha_{12}c_1 \end{array}\right\}. \quad (3)$$

Es wird also nach (1):

$$M = A_2 + A_3 + 2[RT \ln c_2 + (\alpha_2 + \alpha_{23})c_2 + \alpha_{12}c_1]. \quad (4)$$

Wenn der Lösung ein dritter neutraler Stoff in der Konzentration c_4 zugesetzt wird, so ändern sich die Konzentrationen; die Werte die sie annehmen seien c_2' und c_3'. Ausserdem haben wir zu den Werten von μ_2 und μ_3 ein Glied hinzuzufügen, das den Einfluss, den dieser Zusatz auf die Potentiale der beiden Ionen ausübt, berücksichtigt. Es sei analog wie oben mit $\alpha_{24}c_4$ bezeichnet. Somit finden wir für diesen Fall:

$$M' = A_2 + A_3 + 2[RT \ln c_2' + (\alpha_2 + \alpha_{23})c_2' + \alpha_{12}c_1' + \alpha_{24}c_4] \quad (5)$$

und da in beiden Fällen der gleiche feste Stoff den Bodenkörper bildet:

$$M = M',$$

$$RT \ln \frac{c_2}{c_2'} = (\alpha_2 + \alpha_{23})(c_2' - c_2) + \alpha_{12}(c_1' - c_1) + \alpha_{24}c_4. \quad (6)$$

In dieser Gleichung ist in ganz allgemeiner Form die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung gegeben. Man kann sie aber in dieser Form nicht wohl an der Erfahrung prüfen, da sie drei unbekannte Konstanten enthält und ausserdem der Dissociationsgrad des Salzes bekannt sein müsste.

Für den hier in Frage kommenden Fall kann sie in eine einfachere Form übergeführt werden; denn die Änderungen der Löslichkeit des Salzes und also auch $c_1 - c_1'$ und $c_2 - c_2'$ sind klein, zudem sind die Werte von c_1 und c_2 selbst klein gegenüber c_4, da es sich um schwer lösliche Salze handelt. Wenn also die Werte von α_{12} und $\alpha_2 + \alpha_{23}$ nicht von höherer Grössenordnung sind als α_{24}, können wir die ersten beiden Glieder vernachlässigen und finden:

$$\frac{1}{c_4} \ln \frac{c_2}{c_2'} = \frac{\alpha_{24}}{RT}. \quad (7)$$

c_2 und c_2' bedeuten die Konzentration des dissociierten Salzes; ist die Dissociation in beiden Fällen nicht sehr von 1 verschieden, so können wir das Verhältnis der im ganzen gelösten Salzmengen $\frac{\eta_1}{\eta_1'}$, an die Stelle des Verhältnisses der Konzentration der Ionen setzen und finden so:

$$\frac{1}{c_4} \ln \frac{\eta_1}{\eta_1'} = \frac{\alpha_{24}}{RT}. \tag{8}$$

Die unten angeführten Versuche lassen sich sehr gut durch einen derartigen logarithmischen Ausdruck darstellen, wodurch die Berechtigung der obigen vereinfachenden Annahmen erwiesen erscheint.

Der reziproke Fall, in dem ein Nichtelektrolyt den Bodenköper bildet und ein Salz zugesetzt wird, ist in ähnlicher Weise zu behandeln. Wenn M_4 das Potential desselben im festen Zustande, η_4 seine Löslichkeit bedeutet, so haben wir unter der Voraussetzung, dass er für sich den Gasgesetzen gehorcht:

$$M_4 = A_4 + RT \ln \eta_4. \tag{9}$$

Setzen wir ein Salz hinzu, so ergibt sich:

$$M_4' = A_4 + RT \ln \eta_4' + \alpha_{41} c_1 + \alpha_{42} c_2 + \alpha_{43} c_3 \tag{10}$$

und da wieder:

$$\alpha_{41} = \alpha_{14} \quad \text{und} \quad \alpha_{42} = \alpha_{43} = \alpha_{24} \quad \text{ist}$$

$$M_4' = A_4 + RT \ln \eta_4' + \alpha_{14} c_1 + 2\alpha_{24} c_2.$$

Also:

$$RT \ln \frac{\eta_4}{\eta_4'} = \alpha_{14} c_1 + 2\alpha_{24} c_2. \tag{11}$$

c_1 die Konzentration des nicht dissociierten Satzes ist klein gegenüber c_2 der Ionenkonzentration; ausserdem sprechen die Versuche dafür, dass die Beeinflussung zweier Nichtelektrolyte gegenüber der Beeinflussung der Nichtelektrolyte durch Ionen klein ist. Daher können wir das erste Glied vernachlässigen und finden:

$$\frac{1}{c_2} \ln \frac{\eta_4}{\eta_4'} = \frac{2\alpha_{24}}{RT}. \tag{12}$$

Die Kombination von (12) mit (8) ergibt:

$$\frac{2}{c_4} \ln \frac{\eta_1}{\eta_1'} = \frac{1}{c_2} \ln \frac{\eta_4}{\eta_4'}. \tag{13}$$

Für den speziellen Fall, dass die Lösung an beiden Stoffen gesättigt ist, wird:

$$c_4 = \eta_4' \quad \text{und} \quad c_2 = \eta_1',$$

da ja bei schwer löslichen Salzen die Konzentration der Ionen praktisch als identisch mit der Gesamtkonzentration des Salzes angesehen werden kann. Ferner kann in diesem Falle $i = 2$ gesetzt werden, wodurch die Formel (13) mit der obigen Formel (2) identisch wird.

Die von Wilsmore und mir ausgeführten Versuche[1]) haben diese Formel nach der qualitativen Seite bestätigt. Quantitativ waren jedoch erhebliche Abweichungen gefunden worden, die mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit darauf zurückgeführt wurden, dass durch den Zusatz des indifferenten Stoffes der Dissociationsgrad des Salzes sich merklich ändert, dass also die auf S. 526 angegebene, zu Gleichung (8) führende Vereinfachung nicht mehr genau zulässig ist. Es können diese Störungen auch daher rühren, dass in Formel (11) das Glied $\alpha_{14}c_1$ mit Unrecht vernachlässigt wurde. Mag das eine oder andre richtig sein, so folgt, dass diese Störungen um so kleiner werden, je stärker das Salz dissociiert ist, dass man also möglichst schwer lösliche Salze auswählen soll.

In diesem Falle wird aber natürlich die aussalzende Wirkung wieder sehr klein, so dass sich eine direkte Prüfung auf diesem Wege schwerlich genau durchführen liesse.

Um über die Grösse dieses für das ganze Erscheinungsgebiet fundamentalen Koeffizienten α_{24} und seine Abhängigkeit von der chemischen Natur des Salzes sowohl als des Zusatzes Genaueres zu erfahren, schien es mir daher am zweckmässigsten, statt die direkte Untersuchung der an beiden Stoffen gesättigten Lösungen fortzuführen, über die Veränderung, welche die Löslichkeit von Salzen durch Nichtelektrolyte erfährt, ein umfangreicheres Versuchsmaterial zu sammeln und dadurch die Untersuchungen über die Erscheinung der Aussalzung zu ergänzen.

Die angeführten theoretischen Überlegungen führen dazu, verschiedene Beziehungen bei der Löslichkeitsänderung von Salzen durch Elektrolyte zu erwarten.

1. Der Einfluss der Konzentration des Zusatzes wird sich durch einen logarithmischen Ausdruck darstellen lassen:

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta'} = \frac{\alpha_{24}}{RT} = \beta$$

wird konstant sein.

2. Derjenige Nichtelektrolyt, der selbst die grösste Aussalzung erfährt, bei dem also der Wert von β am grössten ist, wird seinerseits auch die Löslichkeit der Salze am stärksten herabdrücken. Eine unmittelbare Prüfung ist hier nur schwer möglich, da meistens relativ leicht lösliche Stoffe zugesetzt wurden, es wäre eine solche nur auf indirektem Wege, etwa durch Messung des Verteilungskoeffizienten ausführbar. Man kann aber darüber dadurch Aufschluss erhalten, dass

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 611 (1902).

man verschiedene Salze mit den gleichen Zusätzen prüft. Da sich erwiesen hat, dass die Reihenfolge, in der verschiedene Nichtelektrolyte ausgesalzt werden, wenigstens im allgemeinen bei den verschiedenen Salzen die gleiche ist, so wird man auch erwarten können, hier eine analoge Beziehung zu finden, d. h., dass die verschiedenen Zusätze auf verschiedene Salze in der gleichen Reihenfolge wirken.

3. Da die aussalzende Wirkung von der Natur des betreffenden Salzes abhängt, und zwar in erster Linie vom Anion, wobei sich in der folgenden Reihe:

$$NO_3,\ ClO_3,\ J,\ Br,\ Cl,\ SO_4,\ CO_3,$$

die ja auch für so viele andere Eigenschaften der Lösungen massgebend ist, eine immer stärkere Wirkung ergeben hat[1], so wird man auch umgekehrt erwarten können, dass für die Löslichkeitsänderung, welche verschiedene Salze durch den gleichen Zusatz erfahren, die gleiche Reihenfolge massgebend ist.

Für den Einfluss der chemischen Natur des Kations ist ebenfalls eine Reihe aufgestellt worden, doch tritt derselbe neben demjenigen der Anionen sehr stark zurück.

4. Der Temperatureinfluss wird verschwindend klein sein. Auf letztern Punkt erstreckt sich die vorliegende Untersuchung nicht.

Versuche.

a) Lithiumcarbonat.

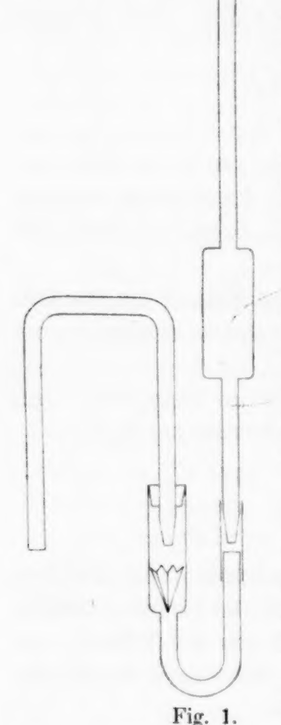
Das Salz war von Kahlbaum bezogen und wurde durch Auflösen in Wasser unter Einleiten von Kohlendioxyd und nachheriges Ausfällen durch Kochen gereinigt. Die Reinheit ergab sich aus der Titration, sowie aus der Tatsache, dass eine Wiederholung des obigen Verfahrens keine Änderung der Löslichkeit mit sich brachte.

Je 6 g des Salzes wurde in Flaschen von 200 ccm, die mit einem Gummistopfen und einer darüber gestülpten Kautschukkappe verschlossen waren, in einem elektrisch erhitzten und regulierten Thermostaten

---

[1] Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 360 (1899); Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401 (1900); Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904); M. Levin, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 513 (1906) usw. Eine Zusammenstellung der hierher gehörigen Arbeiten habe ich dem Buche: „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung", Leipzig **1906**, S. 149 gegeben. — Über den Zusammenhang dieser Reihe mit andern Eigenschaften der Lösungen vergleiche man ausser den genannten Abhandlungen von Euler und Geffcken noch Pauli, Pflügers Archiv **78**, 315; Hofmeisters Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathologie **11**, **415** (1908); Höber, Hofmeisters Beiträge **11**, **35** (1907).

mittels der Noyesschen Vorrichtung mindestens 14 Stunden mit der Lösung rotiert, dann der Niederschlag im Thermostaten absetzen gelassen und hierauf 10 ccm als erste Probe herausgenommen und titriert. Hierbei erwies sich die sonst übliche und auch bei den Versuchen mit andern Salzen benutzte Methode, vor die Pipette eine mit Glaswolle oder Watte gefüllte Röhre anzufügen, als unzureichend, da feine Teile des Carbonates mit hindurchgehen. Es wurde daher die Filtration mittels der beistehend skizzierten Vorrichtung durch ein kleines Faltenfilter vorgenommen. Dann wurden die Flaschen noch einmal mindestens 8 Stunden rotiert, hierauf eine oder zwei weitere Proben entnommen und untersucht. Nur wenn diese Bestimmungen mit der ersten befriedigend übereinstimmten, wurde die Messung als gültig angesehen. Es war damit erstens bewiesen, dass die Sättigung vollständig war, und zweitens wahrscheinlich geworden, dass das Salz mit dem Zusatze nicht chemisch reagierte. Die mitgeteilten Zahlen sind stets Mittel aus drei oder mindestens zwei Bestimmungen.


Fig. 1.

Die herausgenommenen 10 ccm wurden mit ca. $^1/_{10}$-norm. Salzsäure und Methylorange titriert. Um den Übergang schärfer zu machen, habe ich nach der Angabe von Luther[1]) indigosulfonsaures Natron zugesetzt und damit sehr gute Resultate erzielt. Der Übergang von grün durch einen hellgrauen, fast farblosen Ton zu rotviolett ist auch bei Gegenwart von Kohlensäure ausserordentlich scharf. Wenn flüchtige Basen zugesetzt waren, wurden sie vor der Titration durch Abdampfen entfernt.

Ich habe jeden Zusatz in vier Konzentrationen untersucht, 1-, $^1/_2$-, $^1/_4$-, $^1/_8$-norm. Tabelle 1 gibt die Resultate in Mol im Liter bei 25°.

Die Löslichkeit des Lithiumcarbonats ist, wenn wir von älteren und schwerlich sehr genauen Bestimmungen absehen, von Geffcken[2]) gemessen worden; er fand, ebenfalls für 25°, 0·1707, einen etwas höheren Wert als meine Versuche ergeben haben.

---

[1]) Chem.-Ztg. **31,** 1172 (23. Nov. 1907).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43,** 197 (1905).

Tabelle 1.
Löslichkeit des Lithiumcarbonats bei 25°.
(Mol im Liter.)
Löslichkeit in Wasser 0·1687.

	$^1/_8$-	$^1/_4$-	$^1/_2$-	1-norm.
1. Methylalkohol	—	0·1604	0·1529	0·1394
2. Äthylalkohol	0·1614	0·1555	0·1417	0·1203
3. Propylalkohol	0·1604	0·1524	0·1380	0·1097
4. Amylalkohol (tertiär)	0·1564	0·1442	0·1224	0·0899
5. Aceton	0·1600	0·1515	0·1366	0·1104
6. Äther	0·1580	0·1476	0·1300	—
7. Formaldehyd[1]	0·1668	0·1653	0·1606	0·1531
8. Glykol	0·1660	0·1629	0·1565	0·1472
9. Glycerin	0·1670	0·1647	0·1613	0·1532
10. Mannit	0·1705	0·1737	0·1778	—
11. Traubenzucker	0·1702	0·1728	0·1752	0·1778
12. Rohrzucker	0·1693	0·1689	0·1661	0·1557
13. Harnstoff	0·1686	0·1673	0·1643	0·1605
14. Thioharnstoff	0·1667	0·1643	0·1600	0·1523
15. Dimethylpyron[1]	0·1562	0·1460	0·1284	0·0992
16. Ammoniak	0·1653	0·1630	0·1577	0·1466
17. Diäthylamin	0·1589	0·1481	0·1283	0·0937
18. Pyridin	0·1592	0·1503	0·1347	0·1091
19. Piperidin	0·1584	0·1488	0·1320	0·1009
20. Urethan	0·1604	0·1525	0·1377	0·1113
21. Acetamid	—	0·1614	0·1520	0·1358
22. Acetonitril	0·1618	0·1556	0·1429	0·1178
23. Merkuricyanid	0·1697	0·1704	—	—

Es ist von verschiedenen Seiten der Vorschlag gemacht worden, die Löslichkeiten in diesen Fällen nicht auf gleiche Volumina, sondern auf gleiche Wassermengen zu beziehen. Vom theoretischen Standpunkt kann man, wie mir scheint, gegenwärtig keine sichere Entscheidung treffen, ob diese Art der Berechnung oder die Beziehung auf gleiche Volumina rationeller ist. Doch zeigt namentlich die bessere Übereinstimmung bei den auf gleiche Wassermengen bezogenen Werten für den osmotischen Druck mit den theoretisch zu erwartenden[2]), dass dieses Verfahren Berechtigung hat. Es ist klar, dass bei sehr verdünnten Lösungen die Unterschiede beider Berechnungsarten unmerklich werden und dass sie umso grösser sind, je höher das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist und daher für die Zuckerarten, speziell

[1]) Formaldehyd und Dimethylpyron reagieren wahrscheinlich mit dem Carbonat; daher sind die Werte unsicher.

[2]) H. N. Morse und J. C. Frazer, Amer. Chem. Journ. **34**, 1 (1905); **36**, 1, 39 (1906).

den vielfach untersuchten Rohrzucker, erhebliche Beträge erreichen können. So hat eine Normallösung von Rohrzucker bei 25° ein spez. Gewicht von 1·127, die Menge Wasser, die in 1 Liter dieser Lösung enthalten ist, ist also gleich:

$$1{\cdot}127 \,.\, 1000 - 342 = 785 \text{ g}.$$

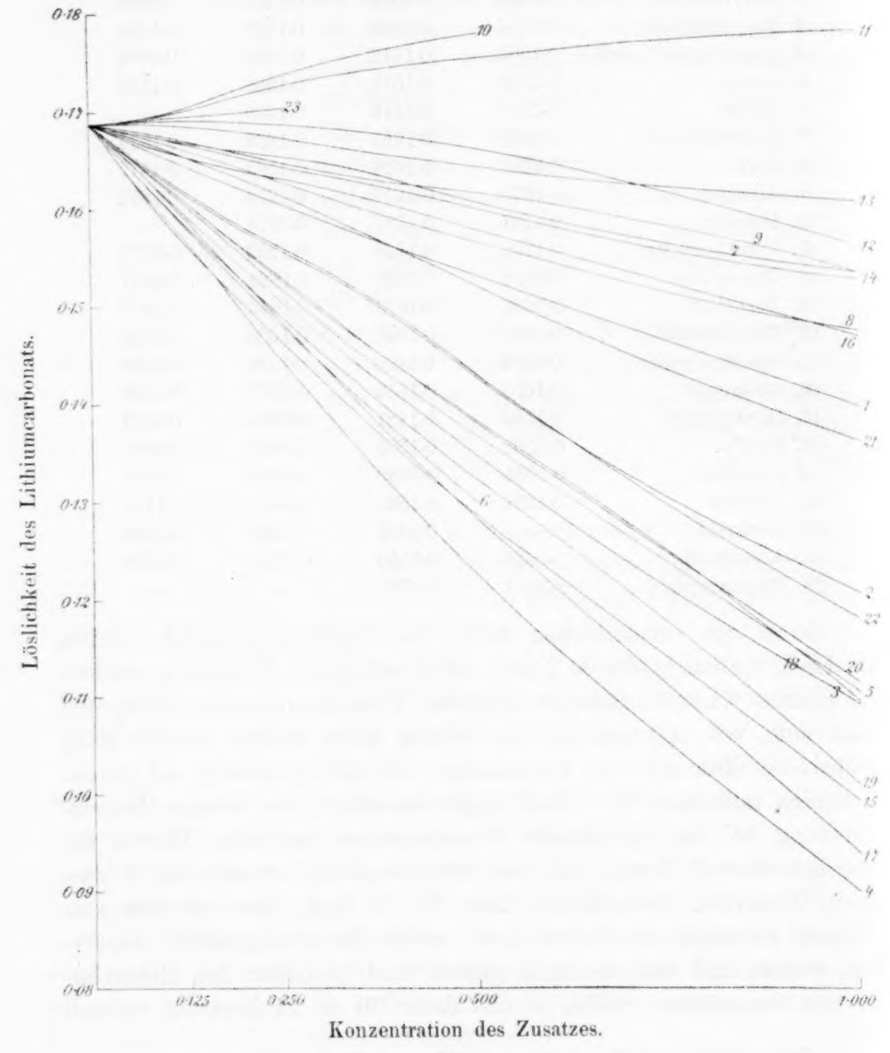


Fig. 2.

Man würde demnach für die Löslichkeit bei dieser Art der Berechnung eine sehr viel geringere Verminderung der Löslichkeit finden.

Es würde sich dann die gegenseitige Einwirkung von Nichtelektrolyten in wässeriger Lösung als sehr viel kleiner ergeben als die Einwirkung zwischen Salzen und Nichtelektrolyten[1]).

Diese Beziehung der Löslichkeit auf gleiche Wassermengen statt auf gleiche Volumina wäre vielleicht auch sonst rationeller, doch sieht man leicht, dass sie bei den andern Stoffen mit nicht so hohem Molekulargewicht keine von den angegebenen allzu verschiedene Werte liefert. So ergibt sich für eine $^1/_2$-norm. Lösung von Äthylalkohol, deren spez. Gewicht 0·99 ist, die in einem Liter enthaltene Wassermenge = 967 g.

Man sieht, dass hier und in ähnlichen Fällen ein Unterschied von nur wenigen Prozenten besteht. Die Werte von 100β würden also bei dieser Art der Berechnung um einige Einheiten verkleinert, aber in Grössenordnung und Reihenfolge jedenfalls nur unwesentlich verändert werden. Daher habe ich eine derartige Umrechnung, die ja bei der Unsicherheit in der Dichte der Lösungen doch nur angenähert ausgeführt werden könnte, unterlassen.

Die Resultate im allgemeinen sollen weiter unten im Zusammenhange mit den bei den übrigen Salzen gefundenen besprochen werden. Hier ist nur über die speziell beim Lithiumcarbonat auftretenden Erscheinungen, sowie über den Einfluss der Konzentration, der bei den andern Salzen nicht untersucht wurde, einiges zu bemerken.

Eine Erhöhung der Löslichkeit finden wir bei Mannit, Traubenzucker, Rohrzucker und Quecksilbercyanid. Bei den drei ersteren Stoffen dürfte die Ursache dieser Erhöhung in der Salzbildung liegen. Die starke Krümmung der Kurve 12 für Rohrzucker ist auf das Zusammenwirken der zwei im entgegengesetzten Sinne sich geltend machenden Einflüsse, der Salzbildung und der Löslichkeitserniedrigung, zurückzuführen. Beim Quecksilbercyanid ist eine teilweise Umsetzung wahrscheinlich. Aus diesem Grunde sind die bei diesen Stoffen gemachten Beobachtungen durch sekundäre Einflüsse mehr oder minder entstellt.

Über das Verhalten des Ammoniaks sind noch einige Bemerkungen hinzuzufügen. Aus der analytischen Chemie ist bekannt, dass bei Gegenwart von Ammoniumsalzen Lithium durch Carbonate nicht gefällt wird, dass mit andern Worten Ammoniumsalze die Löslichkeit des Lithiumcarbonats stark erhöhen. Man hat diese Erscheinung auf eine Komplexbildung zwischen Lithiumion und Ammoniak zurückzuführen gesucht, eine Deutung, der sich auch Geffcken[2]) anschliesst, welcher diese Erscheinung messend verfolgt hat.

---

[1]) Vgl. auch Levin, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 516 (1906).

[2]) Loc. cit.

Zugunsten dieser Anschauung wird auch die von Abegg und Riesenfeld[1]) beobachtete Tatsache angeführt, dass die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser durch Zusätze von Lithiumsalzen nicht wie bei andern Salzen vermindert, sondern erhöht wird, dass also eine negative Aussalzung stattfindet. Zunächst ist dazu zu bemerken, dass die relative Löslichkeitsänderung recht klein ist (beim Chlorid im Mittel unmerklich, beim Bromid eine Erhöhung von 4%, beim Jodid von 9%) und dass auch in andern Fällen solche negative Aussalzungen beobachtet wurden. Sind somit diese Versuche schwerlich als beweisend anzusehen, so steht der Annahme einer Komplexbildung noch das schwere Bedenken gegenüber, dass eine solche bei dem Ion eines Alkalimetalles nach allen Erfahrungen trotz der Existenz fester Verbindungen von Lithiumchlorid mit Ammoniak äusserst unwahrscheinlich erscheint.

Eine Entscheidung über diese Frage wird durch die Messung der Löslichkeit von Lithiumsalzen in freies Ammoniak enthaltenden Lösungen gegeben. Geffcken hat diese Versuche nicht ausgeführt, weil er von der Umsetzung des Ammoniumcarbonats im Carbamat Störungen befürchtete. Doch könnten diese nur in dem Sinne wirken, dass die Löslichkeit weiter erhöht und dementsprechend ein höherer Grad von Komplexbildungen aus der Messung abgeleitet würde, als tatsächlich vorhanden ist. Jedenfalls könnte diese Störung nur von ganz untergeordnetem Einfluss sein, denn bei dem grossen Unterschiede der Stärke von Ammoniak und Lithion kann nur ein sehr kleiner Bruchteil des ersteren als Carbonat anwesend sein und von diesem wieder nur ein Bruchteil (nach den Messungen von Fenton[2]) etwas mehr als die Hälfte) als Carbamat.

Aus den in der Tabelle auf Seite 531 angegebenen Zahlen geht aber hervor, dass Ammoniakzusatz die Löslichkeit des Lithiumcarbonats vermindert. Ist der Betrag dieser Verminderungen auch nicht sehr gross, so kann doch kein Zweifel sein, dass eine auch nur einigermassen erhebliche Komplexbildung mit Ammoniak hier ausgeschlossen ist.

Es fragt sich, wie man dann die Löslichkeitserhöhung, welche das Lithiumcarbonat durch Ammoniumsalze erfährt, zu deuten hat. Ich glaube, es kann kein Zweifel sein, dass die Verhältnisse ganz ebenso liegen wie bei dem dem Lithium auch sonst so nahestehenden Magnesium. Auch hier hat man die Erscheinung, dass dasselbe aus Ammoniumsalze enthaltenden Lösungen weder als Hydroxyd noch als Carbonat gefällt werden kann, zuerst auf Komplexbildung zurückzuführen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 84 (1904).

[2]) Proc. Roy. Soc. **49**, 386 (1886).

gesucht, bis dann Lovén[1]) die richtige Erklärung gab. Durch die Ammoniumsalze wird das Ammoniak so geschwächt, dass das Löslichkeitsprodukt für das Magnesiumhydroxyd nicht mehr erreicht wird. Beim Carbonat des Magnesiums sind die Erscheinungen nicht näher untersucht, lassen sich aber durch analoge Überlegungen leicht verstehen, wenn sie auch ein wenig komplizierter sind.

Beim Lithiumion sind die Gründe des gleichen Verhaltens nach meiner Überzeugung ebenfalls die gleichen.

Aus den angeführten Versuchen lässt sich zunächst der erste der oben erwähnten Punkte, nämlich der Einfluss der Konzentration entscheiden.

Von Bodländer[2]) ist hierfür die Formel:

$$\frac{W}{\sqrt[3]{s}} = \text{konst.}$$

aufgestellt worden, worin W, bzw. s die in 100 ccm der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge Wasser, bzw. Salz bedeuten. Weder Bodländers eigene Messungen noch diejenigen andrer Forscher, lassen sich durch eine derartige Formel einigermassen befriedigend darstellen, und eine theoretische Grundlage für sie fehlt. Es ist daher von einer Berechnung der Versuche nach dieser Formel abgesehen worden.

Der einfachste Ansatz, um die Verminderung der Löslichkeit durch den Zusatz darzustellen, ist die Annahme einer linearen Beziehung:

$$\frac{1}{c}\,\frac{\eta - \eta'}{\eta} = \beta',$$

d. h. die Annahme, dass die relative, molekulare Löslichkeitsverminderung konstant ist. Durch eine analoge Formel lassen sich die Erscheinungen der Aussalzung gut darstellen und auch für die Löslichkeitsverminderung des Lithiumcarbonats gibt sie ganz befriedigende Resultate, wie die Tabelle 2, worin die ersten vier Spalten nach dieser Formel berechnet sind, sowie der annähernd geradlinige Verlauf der Kurven auf S. 532 zeigt. Aus den Tabellen und den Kurven geht aber deutlich hervor, dass die Werte von β' namentlich in den Fällen, in denen die Löslichkeit eine erhebliche Änderung erfährt, bei höheren Konzentrationen des Zusatzes grösser sind, als bei niederen.

Es liegt daher nahe, an Stelle der obigen Formel eine logarithmische Beziehung anzunehmen, also:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **11,** 404 (1896). — Treadwell, ibid. **37,** 326 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7,** 308 (1891). — Herz u. Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45,** 262 (1905).

Tabelle 2.

	100 β′					100 β				
	1/8-	1/4-	1/2-	1-norm.	Mittel	1/8-	1/4-	1/2-	1-norm.	Mittel
1. Methylalkohol	—	19·7	18·7	17·4	**18·0**	—	20·2	19·4	19·1	**19·3**
2. Äthylalkohol	34·6	31·3	30·8	28·7	**30·8**	35·2	32·6	33·4	33·8	**33·6**
3. Propylalkohol	39·3	38·6	36·4	35·0	**36·1**	40·5	40·5	40·2	43·0	**41·7**
4. Amylalkohol (tertiär)	58·4	58·0	54·8	46·7	**51·1**	60·4	62·6	64·2	62·9	**63·0**
5. Aceton	41·9	40·8	38·0	34·6	**36·8**	42·9	43·0	42·1	42·4	**42·4**
6. Äther	50·7	50·0	45·8	—	**47·4**	52·3	53·4	52·0	—	**52·4**
7. Formaldehyd	8·8	8·0	9·6	9·2	**9·1**	9·0	8·2	9·9	9·7	**9·5**
8. Glykol	12·8	14·4	14·4	12·8	**13·4**	13·1	14·8	15·1	13·7	**14·2**
9. Glycerin	8·0	9·6	8·8	9·2	**9·1**	8·0	9·7	9·0	9·6	**9·3**
10. Mannit	— 8·5	— 11·8	— 10·6	—	**— 10·6**	— 8·5	— 11·7	— 10·4	—	**— 10·5**
11. Traubenzucker	— 7·1	— 9·6	— 7·8	— 5·3	**— 6·6**	— 7·2	— 9·7	— 7·9	— 5·2	**— 6·6**
12. Rohrzucker	— 2·6	+ 0·6	3·0	7·7	**4·8**	— 2·8	+ 0·6	3·1	8·0	**5·0**
13. Harnstoff	0·8	3·2	5·2	4·9	**4·5**	0·6	3·3	5·2	5·0	**4·5**
14. Thioharnstoff	9·4	10·4	10·4	9·7	**10·0**	9·6	10·5	10·6	10·2	**10·3**
15. Dimethylpyron	59·3	53·9	47·8	41·2	**45·9**	61·3	57·8	54·6	53·0	**54·6**
16. Ammoniak	16·3	13·5	13·0	13·1	**13·3**	16·4	13·7	13·5	14·0	**14·0**
17. Diäthylamin	46·7	48·9	47·8	44·4	**46·1**	47·9	52·1	54·7	58·8	**56·1**
18. Pyridin	45·0	43·6	40·3	35·3	**38·4**	46·4	46·0	45·0	43·5	**44·4**
19. Piperidin	48·8	47·2	43·5	40·2	**42·6**	50·4	50·1	49·1	51·4	**50·5**
20. Urethan	39·2	38·4	36·8	34·0	**35·7**	40·3	40·3	40·6	41·5	**41·0**
21. Acetamid	—	17·4	19·8	19·5	**19·3**	—	17·1	20·9	21·7	**20·8**
22. Acetonitril	33·0	31·0	30·6	30·2	**30·6**	33·6	32·4	33·2	35·9	**34·5**
23. Merkuricyanid	— 4·5	— 3·9	—	—	**— 4·1**	— 4·6	— 4·0	—	—	**— 4·2**

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta'} = \beta, \tag{15}$$

zu setzen, eine Formel, zu der nach S. 528 auch die Theorie führt.

Es ist klar, dass bei kleinen Differenzen von η und η' beide Formeln identisch werden.

Eine analoge Formel wie (15) ist bei der Aussalzung von Setschenow[1]) vorgeschlagen und an der Erfahrung gut bestätigt gefunden worden.

Die Konstanz der Werte von β in den Spalten 7 bis 10 der Tabelle 2 zeigt, wie viel besser als die lineare Form diese Gleichung die Versuche wiedergibt.

Im folgenden soll daher stets auch der nach der 2. Formel berechnete Wert von β der Betrachtung zugrunde gelegt werden.

b) Silbersulfat.

Dieses wegen seiner geringen Löslichkeit und leichten Bestimmbarkeit zu den Versuchen sehr geeignete Salz wurde durch Umsetzung von Natriumsulfat und Silbernitrat erhalten und durch Umkristallisieren gereinigt. Die Löslichkeit des so erhaltenen Präparates erwies sich als praktisch gleich derjenigen eines von Kahlbaum bezogenen Salzes.

Die Bestimmung geschah in ähnlicher Weise wie oben, gestaltete sich jedoch insofern einfacher, als hier die festen Partikel des Salzes grösser und schwerer sind und deshalb an Stelle der beim Lithiumcarbonat beschriebenen Filtriervorrichtung die Einsetzung eines mit Glaswolle oder Watte gefüllten Röhrchens vor die Pipette genügte. Es wurden je 10 ccm der Lösung herausgenommen und mit ca. 0·02fach normaler Rhodanammoniumlösung nach Volhard titriert. In den wenigen Fällen, wo hierbei Störungen auftraten, wurde die Titration nach der Gay-Lussacschen Methode ausgeführt.

Die Löslichkeit in Wasser fand ich bei 25°:

$$= 0{\cdot}0267 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}},$$

Drucker[2]) findet unter den gleichen Bedingungen:

0·0257.

Ich habe bei diesem und den folgenden Salzen darauf verzichten zu können geglaubt, verschiedene Konzentrationen des Zusatzes anzuwenden, da der Einfluss der Konzentration des Zusatzes beim Lithium-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 117 (1889).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 361 (1901).

carbonat festgestellt worden ist. Alle Zusätze sind hier und bei den folgenden Salzen in $^1/_2$-norm. Lösung untersucht worden.

c) Kaliumbromat.

Das Salz war durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt. Aus der gesättigten Lösung wurden je 2 ccm unter Vorschaltung der beim Silbersulfat beschriebenen Filtriervorrichtung herausgenommen und die Menge des Salzes jodometrisch bestimmt.

Für die Löslichkeit in Wasser fand ich bei 25°:

$$0{\cdot}478 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}},$$

Geffcken findet[1]):

$$0{\cdot}4715.$$

d) Kaliumperchlorat.

Das Salz war nach zweimaligem Umkristallisieren vollkommen frei von Chlorid und Chlorat. Es wurden je 5 ccm der Lösung herausgenommen und nach der von mir an andrer Stelle mitgeteilten Methode[2]) bestimmt.

In einigen Fällen z. B. beim tertiären Amylalkohol erwies es sich als notwendig, den zugesetzten Stoff vorher durch Eindampfen auf dem Wasserbade zu entfernen.

Für die Löslichkeit in Wasser fand ich bei 25°:

$$0{\cdot}1475 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$$

Früher fand ich mit N. T. M. Wilsmore[3]) 0·1480. Noyes und Sammet[4]) finden:

bei 20°	0·1204
bei 30°	0·1799.

e) Strontiumhydroxyd.

Dieser Stoff ist bei gewöhnlicher Temperatur als Oktohydrat $Sr(OH)_2 . 8H_2O$ beständig. Es liegen bei den Hydraten die Verhältnisse etwas komplizierter als bei den wasserfreien Salzen, wie unten näher ausgeführt wird. Man hat ceteris paribus eine kleinere Löslichkeitserniedrigung, unter Umständen auch eine Erhöhung zu erwarten. Gerade wegen dieser Abnormitäten schien es mir aber auch von Interesse, ein Hydrat zu untersuchen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 296 (1904).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **62**, 108 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 626 (1902).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 530 (1902).

Theoretisch müsste bei diesen Versuchen an der Konzentration des Nichtelektrolyten eine Korrektion angebracht werden, wegen des Wassers, das beim Auflösen des Hydrates in die Lösung übergeht und dieselbe verdünnt. Praktisch kommt dies jedoch, wie eine leichte Überschlagsrechnung zeigt, bei einem so schwer löslichen Stoffe nicht in Betracht.

Tabelle 3.

Löslichkeit von Ag_2SO_4, $KBrO_3$, $KClO_4$, $Sr(OH)_2 . 8H_2O$ bei 25°.

	Ag_2SO_4		$KBrO_3$		$KClO_4$		$Sr(OH)_2 . 8H_2O$	
	η'	100β	η'	100β	η'	100β	η'	100β
Wasser	0·0267	—	0·478	—	0·1475	—	0·0835	—
1/2-n. Methylalkohol	0·0249	22·1	0·444	14·7	0·1402	10·1	0·0820	3·4
„ Äthylalkohol	0·0228	31·9	0·421	24·9	0·1356	16·8	0·0744	22·8
„ Propylakohol	0·0218	40·4	0·409	31·2	0·1343	18·7	0·0708	32·6
„ Amylalk. (tert.)	0·0204	54·2	0·383	44·3	0·1279	28·5	0·0630	54·1
„ Aceton	0·0220	39·1	0·425	23·5	0·1451	3·3	0·0692	37·5
„ Äther	0·0206	52·2	0·395	38·1	0·1336	19·8	0·0645	51·3
„ Formaldehyd	0·0227	32·4	0·397	37·1	—	—	—	—
„ Glykol	0·0259	10·3	0·448	12·9	0·1416	8·2	0·0922	[— 19·9]
„ Glycerin	0·0263	3·4	0·451	11·6	0·1404	9·8	0·1094	[— 54·3]
„ Mannit	0·0297	[— 20·3]	0·451	11·6	—	—	0·1996	[— 174]
„ Traubenzucker	0·0283	[— 11·6]	0·463	6·3	—	—	—	—
„ Rohrzucker	0·0270	[— 1·5]	0·431	20·7	—	—	—	—
„ Harnstoff	0·0303	[— 25·3]	0·477	0·0	0·1510	—4·7	0·0820	3·6
„ Dimethylpyron	0·0216	42·7	0·478	—	—	—	—	—
„ Ammoniak	—	—	0·445	14·3	0·1474	0·1	0·0785	12·3
„ Diäthylamin	—	—	0·384	43·8	0·1342	19·3	0·0586	71·0
„ Pyridin	—	—	0·415	28·3	0·1410	9·0	0·0694	36·7
„ Piperidin	—	—	0·396	37·6	—	—	—	—
„ Urethan	0·0227	36·7	0·433	18·7	0·140	10·4	—	—
„ Formamid	0·0270	[— 2·2]	0·473	1·1	0·1539	—8·5	—	—
„ Acetamid	0·0253	10·7	0·445	14·4	0·1447	3·8	—	—
„ Acetonitril	0·0525	[— 134·8]	—	—	—	—	—	—
„ Glycocoll	0·0433	[— 96·3]	0·501	— 9·4	—	—	—	—
„ Essigsäure	0·0252	12·3	0·456	9·4	0·1462	1·5	—	—
„ Phenol	0·0379	[— 70]	0·426	23·0	0·1362	16·0	—	—
„ Chloral	0·0233	27·9	—	—	—	—	—	—
„ Methylal	0·0205	53·1	0·405	33·1	0·1400	10·5	—	—
„ Methylacetat	0·0212	46·5	0·420	25·9	0·1429	6·4	—	—

Das Hydroxyd erwies sich als frei von Baryum und Calcium. Es wurde unter Abschluss von Kohlendioxyd umkristallisiert. Zur Analyse wurden je 20 ccm mit einer Pipette, an die ein Natronkalkrohr angesetzt war, herausgenommen und mit Salzsäure unter Verwendung von Methylorange und indigosulfonsaurem Natron titriert. Dieser Indikator wurde gewählt, damit das Zutreten von Kohlendioxyd bei der Titration nicht vermieden zu werden brauchte und bei der Untersuchung von Basen diese ohne weitere Vorsichtsmassregeln durch Abdampfen entfernt werden konnten.

Ich fand für Löslichkeit bei 25°:

$$0{\cdot}0835 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}},$$

R. Riedel[1]) findet:

$$0{\cdot}0820 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}.$$

Die Resultate der Messungen mit den vier letztgenannten Salzen sind gemeinschaftlich in Tabelle 3 gegeben. Zuerst ist die Löslichkeit η' in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ angeführt, dann der Wert von:

$$\beta = \frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta'}.$$

Einige von den hier angeführten Werten sind der Grösse und Richtung nach so von den sonst beobachteten verschieden, dass man sekundäre Einflüsse annehmen muss. Es sind dies beim Silbersulfat das Acetonitril ($100\beta = -134{\cdot}8$), der Harnstoff ($-25{\cdot}3$), der Mannit ($-20{\cdot}3$), das Phenol (-70), das Glycocoll ($-96{\cdot}3$) und vermutlich auch Formamid ($-2{\cdot}2$), Trauben- und Rohrzucker ($-11{\cdot}6$, $-1{\cdot}5$). Beim Acetonitril kann man mit Sicherheit Komplexbildung als Ursache dieser abnormen Erhöhung der Löslichkeit ansehen, bei den andern Stoffen ist das gleiche sehr wahrscheinlich. Beim Kaliumbromat fand ich nur eine Erhöhung durch Glycocoll, beim Kaliumperchlorat durch Formamid und Harnstoff. Hier kann man schwerlich solche sekundäre Ursachen annehmen. Beim Strontiumhydroxyd tritt eine bedeutende Erhöhung der Löslichkeit durch Glycerin ($100\beta = -53{\cdot}3$), Glycol ($100\beta = -19{\cdot}9$) und Mannit ($100\beta = -174$) auf, der wohl eine teilweise Salzbildung zugrunde liegt.

Alle diese Werte, bei denen solche sekundäre Einflüsse mit mehr oder weniger grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden müssen, sind in den Tabellen eingeklammert.

Diskussion der Versuche.

Es sollen nun die angeführten Versuche dahin untersucht werden, wieweit durch sie die oben ausgesprochenen Beziehungen bestätigt werden.

Die erste Frage nach dem Einfluss der Konzentration des Zusatzes ist durch die Versuche mit Lithiumcarbonat in dem Sinne beantwortet worden, dass der Ausdruck:

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta'} = \beta$$

konstant bleibt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 250 (1906).

Die zweite zu erwartende Beziehung war die, dass diejenigen Stoffe am stärksten auf die Löslichkeit wirken, die selbst am stärksten ausgesalzt werden. Das lässt sich nun an dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht direkt prüfen, da nur bei wenigen Stoffen beide Effekte untersucht sind. Auch sind allgemeine Beziehungen dieses Verhaltens zu andern Eigenschaften, etwa der chemischen Konstitution, bisher nicht mit Sicherheit aufgefunden worden. Die von Euler[1]) ausgesprochene Vermutung, dass die Wirkung umso grösser ist, je geringer die Löslichkeit in reinem Wasser ist, hat sich nicht als allgemein zutreffend erwiesen[2]).

Tabelle 4[3]).

	Li_2CO_3	Ag_2SO_4	$KBrO_3$	$KClO_4$	$Sr(OH)_2.8H_2O$
Amylalkohol (tert.)	63·0	54·2	44·3	28·5	54·1
Diäthylamin	56·1	—	43·8	19·3	71·0
Äther	52·4	52·2	38·1	19·8	51·3
Dimethylpyron	54·6	42·7	—	—	—
Piperidin	50·5	—	37·6	—	—
Formaldehyd	[9·5]	32·4	37·1	—	—
Methylal	—	53·1	33·1	10·5	—
Propylalkohol	41·7	40·4	31·2	18·7	32·6
Pyridin	44·4	—	28·3	9·0	36·7
Methylacetat	—	46·5	25·9	6·4	—
Acetonitril	34·6	[— 134·8]	—	—	—
Äthylalkohol	33·6	31·9	24·9	10·8	22·8
Chloral	—	27·9	—	—	—
Aceton	42·4	39·1	23·5	3·3	37·5
Phenol	—	[— 70·0]	23·0	16·0	—
Rohrzucker	[5·0]	[— 1·5]	20·7	—	—
Urethan	41·0	36·7	18·7	10·5	—
Methylalkohol	19·3	22·1	14·7	10·1	3·4
Acetamid	20·8	10·7	14·4	3·8	—
Ammoniak	14·0	—	14·3	0·1	12·3
Glykol	14·2	10·3	10·3	8·2	[— 19·9]
Thioharnstoff	10·3	—	—	—	—
Glycerin	9·3	3·4	11·6	9·8	[— 54·3]
Mannit	[— 10·5]	[— 20·3]	11·6	—	[— 174]
Essigsäure	—	12·3	9·4	1·5	—
Traubenzucker	[— 6·6]	[— 11·6]	6·3	—	—
Formamid	—	[— 2·2]	1·1	— 8·5	—
Harnstoff	4·5	[— 25·3]	0·0	— 4·7	3·6
Glycocoll	—	[— 96·3]	— 9·4	—	—

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 366 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 411 (1900). — G. Geffcken, ebenda **49** 286 (1904).

[3]) In meiner vorläufigen Mitteilung bei der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft [Z. f. Elektroch. **13**, 532 (1907)] sind teilweise etwas andre Zahlen angeführt, ohne dass indes dadurch die allgemeinen Beziehungen beeinflusst werden. In der obigen Tabelle sind kleine Versehen gegenüber der ersten Zusammenstellung verbessert, auch sind einige Messungen wiederholt worden. Die Daten für Antipyrin habe ich hier weggelassen, weil bei diesem Stoff vermutlich Störungen, sei es durch Zersetzung, sei es infolge seines amphoteren Charakters auftreten.

Aber eine weitere Konsequenz dieses Satzes kann man an den Versuchen prüfen, nämlich, dass die Reihenfolge, in der die verschiedenen Zusätze wirken, bei den verschiedenen Salzen die gleiche sein soll. Es sind in der Tabelle 4 alle gemessenen Werte von β zusammengestellt, wobei die Stoffe in der Reihenfolge geordnet sind, in der sie auf Kaliumbromat wirken; in den Fällen, in denen dieses Salz nicht untersucht werden konnte, war das Silbersulfat massgebend. Wo sekundäre Störungen anzunehmen sind, ist die betreffende Zahl eingeklammert.

Vergleicht man die Vertikalspalten, so sieht man, dass die erwartete Beziehung jedenfalls nicht genau erfüllt ist, auch wenn man die Fälle, in denen durch Salz- oder Komplexbildung Anomalien anzunehmen sind, ausschliesst. Es kann dies daher kommen, dass auch in andern Fällen, in denen man dies zunächst nicht erwarten sollte, noch Störungen vorhanden sind oder dass die Lösungen noch zu konzentriert sind, um die erwarteten einfachen Verhältnisse hervortreten zu lassen, doch dürfte diese Erklärung schwerlich ausreichen.

Am wahrscheinlichsten aber ist es wohl, dass der entsprechende Satz bei der Löslichkeitsänderung von Nichtelektrolyten durch Zusätze auch keine allgemeine Geltung hat und auf diesen gründet sich ja die hier besprochene Annahme. Vielleicht liegen die Verhältnisse so, dass solche Nichtelektrolyte, die nicht imstande sind, in reinem Zustand Salze zu lösen, sich genau in eine derartige Reihe einordnen liessen, dass aber, wenn der zugesetzte Stoff ein Lösungsmittel für das betreffende Salz ist, die individuelle Natur des letzteren in Frage kommt und dadurch die Regelmässigkeit verwischt wird.

Immerhin kann man doch einen Parallelismus gewiss nicht verkennen; so finden wir z. B. beim Amylalkohol überall eine sehr starke, meistens die stärkste Beeinflussung, eine ebenfalls sehr erhebliche bei Äther und den organischen Basen, eine geringere bei den hydroxylhaltigen Stoffen und den Säuren.

Speziell in der Reihe der Alkohole zeigt sich deutlich, dass in allen Fällen der Einfluss mit dem Kohlenstoffgehalt wächst.

Wenn wir umgekehrt die Wirkung des gleichen Zusatzes auf verschiedene Salze betrachten, also die Zahlen in der gleichen Horizontalspalte vergleichen, so finden wir noch deutlichere allgemeine Beziehungen. Bei Lithiumcarbonat und Silbersulfat ist die Wirkung am stärksten, schwächer bei Kaliumbromat und am schwächsten bei Kaliumperchlorat. Das Strontiumhydroxyd zeigt ein eigenartiges Verhalten, da durch das in ihm enthaltene Kristallwasser Komplikationen eintreten. Bei den vier erstgenannten Salzen ist aber, wie man sieht, mit wenigen

Ausnahmen die Beziehung erfüllt, dass die Salze umso stärker beeinflusst werden, je stärker aussalzend sie selbst wirken; denn bekanntlich findet man hier bei den Carbonaten den grössten Einfluss, einen annähernd gleichen bei Sulfaten, während Salze mit elektrochemisch stärkerem Anion wie Bromat und Perchlorat viel schwächer wirken. Hier tritt also die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung sehr klar hervor.

Hydrate.

Es muss hier nun noch auf die bei einem Hydrate auftretenden Verhältnisse etwas näher eingegangen werden, namentlich mit Rücksicht darauf, dass Herr Hudson[1]) in einer kürzlich erschienen Abhandlung die Löslichkeitserniedrigung von Hydraten vom Standpunkte der Existenz von Hydraten in Lösung aufgefasst und daraus einen Widerspruch gegen meine Auffassung der Erscheinung abgeleitet hat. Er schliesst folgendermassen: Nach den Beobachtungen von Löwenherz[2]) wird die Löslichkeit des Natriumsulfats beim Umwandlungspunkte, wenn es als wasserfreies Salz den Bodenkörper bildet, durch Zusätze von Harnstoff vermindert, wenn es dagegen als Dekahydrat vorliegt, etwas erhöht. Daraus sollte dann nach meiner Auffassung der Erscheinung folgen, dass umgekehrt die Löslichkeit von Harnstoff durch einen Zusatz des wasserfreien Salzes erniedrigt, durch einen Zusatz des Hydrates dagegen erhöht wird. Da nun aber die Lösungen von wasserfreiem Salz und Hydrat identisch sind, so glaubt Herr Hudson hiermit einen Widerspruch in meiner Betrachtungsweise nachgewiesen zu haben.

Dabei ist jedoch übersehen worden, dass der von mir angegebene Kreisprozess für den Fall, dass der Bodenkörper aus einer Verbindung mit dem Lösungsmittel besteht, keine Geltung mehr hat. Ich habe allerdings dies nicht ausdrücklich hervorgehoben, doch ist es aus dem Gang der Ableitung unmittelbar zu erkennen. Auch die oben gegebene Theorie würde, wenn der Bodenkörper ein Hydrat ist, eine Modifikation erfahren. Denn wenn wir ein Hydrat in einer wässerigen Lösung, die einen Zusatz enthält, auflösen, kann die zu gewinnende Arbeit nicht einfach $= ipv$ gesetzt werden, sondern es kommt noch die Arbeit hinzu, welche durch die Verdünnung der Lösung mit dem aus dem Hydrate stammenden Wasser gewonnen wird. Diese Arbeit kommt indirekt zum Vorschein bei der von H. Goldschmidt[3]) entdeckten Lös-

[1]) Z. f. Elektroch. **14,** 821 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18,** 85 (1895).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17,** 145 (1895).

lichkeitserhöhung von Hydraten durch Nichtelektrolyte. Somit lagern sich in diesen Fällen zwei Wirkungen übereinander: einerseits der in der Regel vermindernde Einfluss der Zusätze, wie er bei den wasserfreien Salzen auftritt, und anderseits die von Goldschmidt theoretisch abgeleitete und experimentell nachgewiesene Erhöhung. Bei den Versuchen von Goldschmidt scheint die erstere in der Regel klein gegenüber der letzteren gewesen zu sein, so dass der Gesamteffekt eine Erhöhung war. Dagegen war bei Zusatz von Alkohol keine merkliche Änderung der Löslichkeit des Hydrates des Nitrophenolnatriums zu erkennen, es kompensieren sich hier also beide Einflüsse fast vollständig. Dasselbe ist der Fall bei den von Löwenherz an Natriumsulfatdekahydrat mit Harnstoffzusatz ausgeführten Messungen.

Von diesem Standpunkt lässt sich auch das Verhalten des Strontiumhydroxydes, wie es in den Daten der Tabelle 4 hervortritt, verstehen. Bei den Substanzen, die überhaupt stark erniedrigen, sind die Effekte sehr gross, so beim Amylalkohol, Diäthylamin und Äther. Beim Methylalkohol dagegen finden wir den auffallend kleinen Wert 3·4. Hier wirkt also die Erhöhung nach Goldschmidt stark vermindernd auf den Wert von β. Eine Erhöhung der Löslichkeit, die nach der Anschauung von Hudson die Regel bilden sollte, habe ich ausser in den Fällen, in denen eine Salzbildung anzunehmen ist, beim Hydrat des Strontiumhydroxydes nirgends beobachtet.

Daran mögen noch einige Bemerkungen über die Versuche geknüpft werden, die Erscheinungen der Löslichkeitsbeeinflussung überhaupt auf eine Addition des Lösungsmittels an dem gelösten Stoff, speziell eine Wasserverbindung durch die Ionen zurückzuführen[1]). Ich habe selbst in meiner ersten Abhandlung auf diesem Gebiete, in der ich die Beeinflussung der Löslichkeit des Plenylthioharnstoffes durch verschiedene Salze untersucht, die Möglichkeit eines derartigen Zusammenhanges angedeutet[2]). Doch bin ich mehr und mehr von der Ansicht abgekommen, dass sich auf diesem Wege eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung geben lässt.

Zunächst sind eine Reihe von Fällen beobachtet worden, in denen eine Erhöhung der Löslichkeit, sei es nun von Salzen durch Zusätze

[1]) Zur nähern Orientierung über diese in der letzten Zeit vielfach erörterte Frage sei auf folgende zusammenfassende Darstellungen hingewiesen: E. Baur, Ahrenssche Sammlung **8**, 466 (1903). — R. Höber, Hofmeisters Beiträge **11**, 61 (1907). E. W. Washburn, Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **5**, 493 (1908); **6**, 69 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 413 (1900).

von Nichtelektrolyten oder umgekehrt stattfindet, die sich nicht auf eine Salz- oder Komplexbildung zurückführen lässt, so von Kaliumperchlorat durch Formamid oder Harnstoff, von Kaliumbromat durch Glycocoll oder bei der Aussalzung von Phenylthioharnstoff durch die Nitrate des Ammoniums, Cäsiums und Rubidiums[1]).

In neuerer Zeit ist von Philip[2]) diese Annahme wieder aufgenommen worden und die Aussalzung des Wasserstoffs durch Salze von diesem Gesichtspunkte berechnet worden. Er macht dabei die einfache Annahme, dass ein Teil des Lösungsmittels durch die Ionen der Salze gebunden wird und nur der Rest seine lösende Wirkung ausüben kann. Wenn diese Annahme richtig wäre, so müsste man bei allen Stoffen eine gleiche relative Löslichkeitsverminderung finden, was bekanntlich nicht der Fall ist. Wollte man ferner von dem gleichen Standpunkte aus die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Löslichkeitsänderungen von Salzen durch indifferente Zusätze erklären, so müsste man annehmen, dass auch alle Zusätze, welche vermindernd auf die Löslichkeit der Salze wirken, eine Wassermenge von etwa gleicher Grössenordnung, also 2—6 Mol Wasser auf 1 Mol des gelösten Stoffes aufnehmen. Dann müssten aber diese Zusätze auch im gleichen Betrage wie bei Salzen vermindernd auf die Löslichkeit beliebiger indifferenter Stoffe wirken. In einer demnächst erscheinenden, in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung hat Herr F. L. Usher diese Erscheinungen an Kohlendioxyd untersucht und in den meisten Fällen eine Verminderung gefunden, nur bei Hydrochinon, Resorcin und Acetamid eine kleine Erhöhung. Die Verminderung bleibt gering ($100\beta < 10$) bei den meisten andern untersuchten Stoffen, nämlich Glycocoll, Pyrogallol, Brenzcatechin, Urethan, Harnstoff, Thioharnstoff, Antipyrin, Essigsäure und Propylalkohol, bei Rohrzucker ergibt sie sich zu 29·6, bei Mannit zu 23·0, bei Traubenzucker zu 20·5.

Viel besser begründet, aber doch nicht befriedigend, scheint mir die von Abegg[3]) und dann von Hudson[4]) entwickelte Theorie. Von ihnen wird angenommen, dass dadurch, dass die aktive Masse des Wassers durch den zugesetzten Stoff vermindert wird, die Hydratation des Salzes abnimmt und darauf die Löslichkeitsverminderung bei wasserfreien Salzen beruht. Es müssten aber dann gleiche molekulare Mengen die Löslichkeit um den gleichen Betrag herabsetzen, was durchaus nicht der Fall ist.

---

[1]) W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 41 (1903).
[2]) Journ. chem. Soc. **91**, 711 (1907).
[3]) Z. f. Elektroch. **7**, 677 (1901). [4]) Loc. cit.

Ich glaube aus diesen Gründen, dass die Versuche, die Löslichkeitsbeeinflussung auf Hydratation zurückzuführen, wenigstens in der bisherigen Form, keineswegs befriedigend sind. Die vielfach hervorgehobene Tatsache, dass bei den Anionen, deren Salze leicht Hydrate bilden, wie CO_3, SO_4 die Beeinflussungen am stärksten sind, ist zwar auffallend und legt eine Erklärung durch Wasserbindung nahe, doch halte ich es jetzt für sehr viel wahrscheinlicher, dass man statt einer direkten Zurückführung auf Wasseraddition sich vorzustellen hat, dass beide Eigenschaften dieser Ionen, die Neigung zur Hydratbildung und die starke gegenseitige Beeinflussung auf eine gemeinsame Ursache, vielleicht die Schwäche des Anions im elektrochemischen Sinne, zurückzuführen sind.

Zusammenfassung.

Die allgemeinen Gleichungen für die Löslichkeitsänderung, welche schwer lösliche Salze durch Zusätze von Nichtelektrolyten erfahren, wurden im Anschluss an die von Nernst und Jahn gegebenen Theorien entwickelt.

Experimentell untersucht wurde diese Erscheinung bei Lithiumcarbonat, Kaliumbromat, Silbersulfat, Kaliumperchlorat und Strontiumhydroxyd mit möglichst verschiedenartigen Zusätzen.

Es tritt in den meisten Fällen eine Verminderung der Löslichkeit ein, wenn Störungen durch Salz- oder Komplexbildung nicht anzunehmen sind.

Die Abhängigkeit der Löslichkeitsänderung von der Konzentration des Zusatzes lässt sich nach den Versuchen mit Lithiumcarbonat am besten durch die Formel:

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta'} = \text{Konst.}$$

darstellen.

Die Erscheinungen wurden vom Standpunkt der thermodynamischen Theorie, sowie der Hydrattheorie diskutiert, und die auf Grund der Annahme einer Gegenseitigkeit nach der erstern Theorie zu erwartenden Beziehungen annähernd erfüllt gefunden, namentlich zeigte es sich, dass bei den selbst am stärksten aussalzend wirkenden Salzen auch der hier untersuchte Effekt am grössten ist.

Prag, Physik.-chem. Institut der deutschen Universität, 31. März 1909.

Über den Einfluss der Säuren auf die „Schüttelinaktivierung" des Labs.

Von

Signe und Sigval Schmidt-Nielsen.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Christiania.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Die milchkoagulierende Fähigkeit neutraler Lablösungen wird, wie wir bei einigen Untersuchungen über den Einfluss verschiedener chemischen und physikalischen Faktoren auf das Lab gelegentlich beobachtet haben, bedeutend herabgesetzt, wenn sie in einem Reagenzröhrchen eingeschlossen während einer oder mehrerer Minuten mit der Hand kräftig geschüttelt werden. Wenigstens die Hälfte des Labenzymes ist sofort nach dem beendeten Schütteln anscheinend vernichtet oder jedenfalls „inaktiviert" worden. Um etwaigen Einwendungen entgegenzutreten, bemerken wir, dass diese merkwürdige Erscheinung nicht auf eine Alkaliwirkung des Glases (sie findet ebenfalls in einem Quarzrohre statt) oder auf zufällige, nicht näher zu erklärende Faktoren zurückzuführen ist, sondern stellt ein Phänomen dar, das immer auftritt, wenn mit Wasser verdünnte neutrale Lablösungen aus Glycerinextrakt auf dem Labmagen des Kalbes bereitet, kräftig geschüttelt werden.

Der quantitative Verlauf von diesem Prozesse ist von vielen Faktoren abhängig: Wir erwähnen die Geschwindigkeit und die Dauer des Schüttelns, das Volumen der anwesenden Luftmenge, die Enzymkonzentration, die Versuchstemperatur. Von besonderm Interesse für die Erklärung des Phänomens ist es, dass die Reaktion jedenfalls unter gewissen Versuchsbedingungen einen teilweise reversiblen Prozess darstellt.

Da wir nächstens die ganze Frage der „Schüttel-Inaktivierung" ausführlich behandeln wollen, werden wir hier nur einige Beobachtungen besprechen, welche zeigen, dass die Anwesenheit von Elektrolyten, und von denen ganz besonders sehr geringe Mengen von Säuren den numerischen Wert der „Inaktivierung" stark herabsetzt, oder dieselbe völlig

verhindert. Ehe wir auf diese Frage näher eingehen, müssen wir doch einige Worte über die Schüttel-Inaktivierung im allgemeinen[1]) vorausschicken.

Methodisches.

Um quantitative Studien über die „Schüttelinaktivierung“ vornehmen zu können, musste natürlich das ungenaue Schütteln mit der Hand durch regulierbare maschinelle Anordnungen ersetzt werden. In den folgenden Versuchen wurde die mechanische Bearbeitung der Flüssigkeit in der Weise erzielt, dass in dem stillstehenden, aus bestem Jenaer Verbrennungsglas verfertigten Versuchsrohre ein Rührer aus vier kleinen durchlöcherten Ebonitplatten, an einer silbernen Stange befestigt, schnell auf und ab bewegt wurde. In dem etwa 40 ccm fassenden Röhrchen waren 25 ccm Flüssigkeit hineingebracht; die durch einen Elektromotor vermittelten Bewegungen des Rührers konnten zwischen einigen wenigen und etwa 250 pro Minute variiert werden. Die Flüssigkeit wurde in dieser Weise mit dem obenstehenden Luftvolumen des mit einem Stopfen verschlossenen Versuchsröhrchens mehr oder weniger innig gepeitscht.

Als Lablösung wurden wässerige Verdünnungen eines auf dem Schleime des Labmagens des Kalbes bereiteten Glycerinextraktes verwendet. Es zeigte sich, dass unter den an verschiedenen Kälbern bereiteten Glycerinextrakten Unterschiede bestehen in der Leichtigkeit, womit die „Schüttel-Inaktivierung“ eintritt. Wir haben im ganzen acht verschiedene neutrale Glycerinextrakte untersucht, welche sämtlich durch Schütteln ihre Labungsfähigkeit in grossem Masse einbüssten. Ein Extrakt, das wir durch Extraktion mit durch Salzsäure zu 2 ‰ angesäuertem Glycerin bereiteten, gab nach Verdünnung 1 : 50 die „Schüttelinaktivierung“ nicht. Ebenso verhielten sich die Handelspräparate, welche untersucht wurden, z. B. das Gladsche Labpulver (Kopenhagen) oder die Labessenz von der Fabrik „Eureka“ (Christiania). Die Ursache hierzu war vielleicht in ihrem Gehalte an Salzen und Säuren zu suchen. Wir stellten deswegen die unten zu besprechenden Säureversuche an. Die in dem Abschnitte „Orientierende Versuche“ beschriebenen Versuche sind mit dem Kalbsmagenextrakte IV (unserer Protokolle) angestellt, die „Säureversuche“ wegen Mangels an IV sämtlich mit Kalbsmagenextrakt VI angestellt worden.

---

[1]) Der Biologischen Gesellschaft zu Christiania wurde hierüber eine vorläufige Mitteilung am 9. Dezember 1908 vorgelegt.

Orientierende Versuche.

Durch spezielle Versuche wurde der Einfluss der Dauer des Schüttelns, der Intensität desselben, der Konzentration der Lablösungen usw. festgestellt. Aus diesen Daten, die bei graphischer Aufzeichung regelmässig verlaufende Kurven darstellen, führen wir hier an:

Bei einer Schüttelgeschwindigkeit von etwa 200 pro Minute wurden die folgenden Werte gefunden (Tabelle 1):

Tabelle 1.
Einfluss der Dauer des Schüttelns.

Schüttelzeit	Koagulationszeit	$(a - x)$
0 Min.	8·5 Min.	
1·0 „	24·0 „	35·4
2·0 „	46·0 „	18·5
2·5 „	57·0 „	15·0
3·0 „	68·5 „	12·4
3·5 „	84·0 „	10·1
4·0 „	101·0 „	8·4
5·0 „	176·0 „	4·8

In dieser und den folgenden Tabellen sind als $(a - x)$ die Prozente unveränderten Labs mit Hilfe des Zeitgesetzes in bekannter Weise berechnet aufgeführt worden.

Wie man sieht, wird die Wirkung mit der Dauer des Schüttelns gesteigert, ohne dass wir jetzt etwas Bestimmtes über die Reaktionsformel in ihrer Abhängigkeit von der Dauer des Schüttelns sagen können. Es scheint indessen, als ob nicht die monomolekuläre, aber noch weniger die bimolekuläre Formel direkt verwendbar ist. Für diejenigen Versuche, wo der Einfluss andrer Versuchsmomente festgestellt werden sollte, wurde eine Schüttelzeit von zwei Minuten gewählt. In dieser Zeit wird, wie oben 80%, und in Versuchen mit andern Glycerinextrakten sogar 90% inaktiviert, d. h. die Koagulationszeit um fünf bis zehn mal vergrössert im Vergleiche mit der der ungeschüttelten Probe.

Mit der vermehrten Schüttelgeschwindigkeit steigt die „Inaktivierung“ ziemlich rasch an, um, wie aus den folgenden Daten ersichtlich ist, bald einen asymptotischen Wert zu erreichen (Tabelle 2):

Mit einer Geschwindigkeit von 210 bis 230 Schüttelungen pro Minute ist der obere Wert erreicht. Da hier kleine Variationen in der Geschwindigkeit, welche schwer zu umgehen sind, sich kaum geltend machen, ist es, wenn andre Momente erforscht werden sollen, vorteil-

Tabelle 2.

Einfluss der Intensität des Schüttelns.

Schüttelungen pro Minute	Koagulationszeit	$(a - x)$
0	6·9 Min.	
100	9·9 „	69·7
118	11·7 „	59·0
131	13·0 „	53·1
146	25·6 „	27·0
165	45·0 „	15·3
183	53·5 „	12·9
203	59·0 „	11·7
209	61·5 „	11·2
219	61·5 „	11·2
231	63·0 „	11·0

haft, mit grossen Geschwindigkeiten zu arbeiten. Für die Säureversuche wurde deswegen eine Geschwindigkeit von etwa 220 pro Minute gewählt.

Von den andern Momenten, die für den Wert der „Schüttelinaktivierung“ von Bedeutung sind, sind Reaktionstemperatur und Enzymkonzentration speziell zu erwähnen.

In Tabelle 3 ist ein Versuch bei wechselnder Temperatur, aber sonst ganz konstanten Versuchsbedingungen wiedergegeben (Tabelle 3):

Tabelle 3.

Einfluss der Versuchstemperatur.

Versuchstemperatur	Koagulationszeit	$(a - x)$
ungeschüttelte Kontrollprobe	9·0 Min.	
0°	20·5 „	44·0
5°	22·0 „	40·9
10°	23·8 „	37·8
15°	30·0 „	30·0
20°	51·0 „	17·7
25°	64·0 „	14·1
30°	112·0 „	8·0

Nach den Untersuchungen von Madsen und Walbum[1]) üben die verwendeten Temperaturen an sich keinen schädigenden Einfluss aus. Die beobachtete Vermehrung ist deswegen so zu deuten, dass die „Schüttelinaktivierung“ bei höheren Temperaturen leichter eintritt, als bei niedrigeren. Für gewöhnlich wurden die Versuche bei der Temperatur des Zimmers ausgeführt, d. h. das Versuchsröhrchen war während

[1]) Recherches sur l'affaiblissement de la pressure: Festschrift für Olof Hammarsten 1906 No. X, Uppsala Läkareför. Förh. Bd. XI, Suppl.

der Versuche in einem Wasserbade mit einer konstanten Temperatur von 16° eingetaucht.

Was wiederum die Enzymkonzentration betrifft, so wird der Wert der „Schüttelinaktivierung“ mit dem Ansteigen derselben vermindert, d. h. die Werte $(a - x)$ gesteigert. Tabelle 4 gibt einen Versuch hierüber, der mit 200 Schüttelungen pro Minute in zwei Minuten bei konstanter Temperatur ausgeführt wurde (Tabelle 4):

Tabelle 4.
Einfluss der Enzymkonzentration.

Enzymkonzentration in arbiträren Einheiten	$(a - x)$
2	15
5	21
12·5	60
25	85

In diesem Versuche repräsentiert Konzentration fünf eine Probe, wo 5 ccm Glycerinextrakt zu 250 ccm mit Wasser verdünnt worden waren, d. h. eine Lösung, wovon 2 ccm zu 10 ccm Milch gesetzt in etwa neun Minuten Gerinnung hervorbrachten.

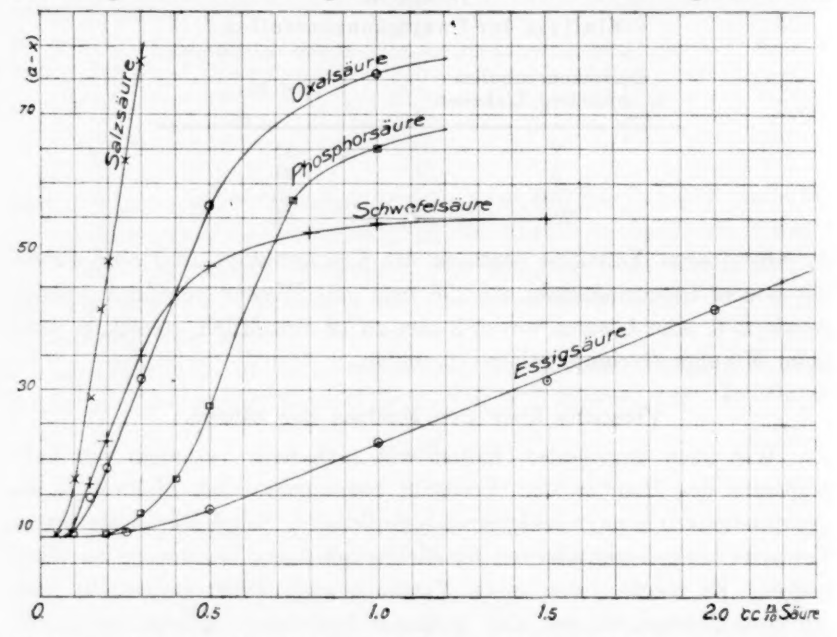
Versuche über den Einfluss der Säuren.

Wie oben angedeutet, hatten wir nach dem Verhalten der Labpräparate des Handels den Verdacht bekommen, dass Elektrolyte die „Schüttelinaktivierung“ schädigend beeinflussten. Schon durch die ersten Versuche war es leicht, sich von der Richtigkeit dieser Vermutung zu überzeugen. Es wurde durch unsre Versuche auch sofort festgestellt, dass die verschiedenen Säuren sich in dieser Beziehung ungleich verhielten.

Da selbst ganz kleine Mengen von Säuren wirksam sind, mussten die Säuren in $^1/_{10}$-norm. oder $^1/_{100}$-norm. Verdünnung zugefügt werden. Der Titer der Säuren wurde, wenn die reinen Säuren nicht direkt eingewogen werden konnten, durch Titrier-, bzw. Gewichtsanalyse genau festgestellt. In den Tabellen ist stets der Gehalt an Säuren als $^1/_{10}$-norm. ccm Säure in 100 ccm Lablösung ausgedrückt.

Für die Bereitung der zu verwendenden Lablösung wurden stets 2 ccm desselben Glycerinextraktes (Nr. VI) mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, d. h. 2 ccm hiervon koagulieren 10 ccm Milch von 37° in durchschnittlich 7 Minuten. Als Milch kam eine völlig frische Vollmilch aus demselben Hofe, in plombierten Flaschen täglich bezogen, zur Verwendung. Die Eigenschaften der Milch variieren in bezug auf die Koagulierbarkeit täglich ein wenig. Daher kommt es, dass die in den Ta-

bellen für die nicht geschüttelten Proben angeführten Werte variieren. Eine weitere Ursache hierzu ist auch in dem fördernden Einfluss zu suchen, welchen die den Lablösungen zugesetzten Säuren ausüben. Dieser muss für die wechselnden Säuremengen ein verschiedener sein. Wie wir festgestellt haben, üben die Säuren in den in unsern Versuchen verwendeten Quantitäten keinen Einfluss auf die Gültigkeit des Zeitgesetzes des Labs aus, sind somit ohne Belang für die Relation zwischen den Koagulationszeiten der geschüttelten und den der nicht geschüttelten



Proben. Die in derselben Tabelle angeführten Werte, von welchen jeder einen Durchschnittswert aus zwei Bestimmungen darstellt, sind nicht immer an demselben Tage erhalten. Die Versuche wurden nämlich manchmal durcheinander an verschiedenen Tagen angestellt. Man darf deswegen die in den Tabellen angeführten Koagulationszeiten nicht direkt miteinander vergleichen.

Da, wie oben angegeben, es uns noch nicht gelungen ist, die Reaktionsformel der „Schüttelinaktivierung“ festzustellen, ist es ausgeschlossen, einen Vergleich zwischen der Wirkung verschiedener Säuren mittels Reaktionskonstanten vorzunehmen. Wir sind gezwungen, die Werte $(a-x)$ zu verwenden.

Der Wert $(a-x)$ gibt wie gewöhnlich an, wieviel von der umgesetzten Substanz noch zurückgeblieben ist, also wieviel von dem Lab-

enzyme noch wirksam ist, und zwar hier in Prozenten. Für die Berechnung des Wertes $(a-x)$ sind wir von dem bekannten Zeitgesetze des Labs ausgegangen, d. h. von der Voraussetzung, dass das Produkt von Koagulationszeit und anwesender Labmenge konstant ist.

In den folgenden Tabellen (5—12) sind die Werte $(a-x)$ in der letzten Kolonne angeführt.

Tabelle 5.

Einfluss der Salzsäure.

100 ccm Lablösung enthalten an $^1/_{10}$-norm. Salzsäure	Koagulationszeit der nicht geschüttelten Kontrollprobe	Koagulationszeit der geschüttelten Probe	$(a-x)$
0·05 ccm	8·3 Min.	92·5 Min.	9·0
0·10 „	8·9 „	50·1 „	17·6
0·15 „	8·4 „	29·5 „	28·5
0·175 „	8·5 „	20·5 „	41·5
0·20 „	8·15 „	16·8 „	48·5
0·25 „	8·35 „	13·25 „	63·0
0·30 „	8·5 „	11·0 „	77·3

Tabelle 6.

Einfluss der Schwefelsäure.

100 ccm Lablösung enthalten an $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure	Koagulationszeit der nicht geschüttelten Kontrollprobe	Koagulationszeit der geschüttelten Probe	$(a-x)$
0·05 ccm	8·5 Min.	95 Min.	9·0
0·10 „	7·15 „	76 „	9·4
0·15 „	6·95 „	41·3 „	16·8
0·20 „	6·65 „	29·7 „	22·4
0·30 „	6·75 „	19·2 „	35·2
0·50 „	6·55 „	13·5 „	48·5
0·80 „	6·75 „	12·8 „	52·7
1·0 „	7·0 „	12·9 „	54·3
1·5 „	6·7 „	12·25 „	54·7

Tabelle 7.

Einfluss der Phosphorsäure.

100 ccm Lablösung enthalten an $^1/_{10}$-norm. Phosphorsäure	Koagulationszeit der nicht geschüttelten Kontrollprobe	Koagulationszeit der geschüttelten Probe	$(a-x)$
0·10 ccm	8·5 Min.	90 Min.	9·4
0·20 „	7·3 „	79 „	9·2
0·30 „	8·75 „	67 „	13·0
0·40 „	7·25 „	42 „	17·3
0·50 „	7·3 „	26·4 „	27·6
0·75 „	7·1 „	12·4 „	57·3
1·0 „	7·05 „	10·75 „	65·6

Tabelle 8.
Einfluss der Milchsäure.

100 ccm Lablösung enthalten an $^1/_{10}$-norm. Milchsäure	Koagulationszeit der nicht geschüttelten Kontrollprobe	Koagulationszeit der geschüttelten Probe	$(a - x)$
0·15 ccm	7·3 Min.	57 Min.	12·8
0·25 „	6·75 „	28·5 „	23·7
0·35 „	6·8 „	17·9 „	38·0
0·5 „	6·5 „	11·55 „	56·3
1·0 „	6·25 „	8·1 „	77·2

Tabelle 9.
Einfluss der Oxalsäure.

100 ccm Lablösung enthalten an $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure	Koagulationszeit der nicht geschüttelten Kontrollprobe	Koagulationszeit der geschüttelten Probe	$(a - x)$
0·05 ccm	8·6 Min.	96 Min.	9·0
0·10 „	8·85 „	97·5 „	9·1
0·15 „	6·4 „	44·9 „	14·3
0·20 „	6·8 „	36·3 „	18·7
0·30 „	6·55 „	20·8 „	31·5
0·50 „	6·35 „	11·15 „	57·0
1·0 „	6·25 „	8·2 „	76·0

Tabelle 10.
Einfluss der Weinsäure.

100 ccm Lablösung enthalten an $^1/_{10}$-norm. Weinsäure	Koagulationszeit der nicht geschüttelten Kontrollprobe	Koagulationszeit der geschüttelten Probe	$(a - x)$
0·05 ccm	8·5 Min.	90 Min.	9·4
0·10 „	8·4 „	85·5 „	9·8
0·15 „	7·2 „	66·5 „	10·8
0·25 „	6·75 „	28·9 „	23·4
0·50 „	6·7 „	13·9 „	48·4
0·75 „	6·8 „	10·15 „	67·0
1·0 „	6·3 „	8·8 „	71·6
1·5 „	6·8 „	8·05 „	84·2

Tabelle 11.
Einfluss der Zitronensäure.

100 ccm Lablösung enthalten an $^1/_{10}$-norm. Zitronensäure	Koagulationszeit der nicht geschüttelten Kontrollprobe	Koagulationszeit der geschüttelten Probe	$(a - x)$
0·25 ccm	9·15 Min.	75·5 Min.	12·1
0·50 „	8·95 „	31·8 „	28·1
0·75 „	8·85 „	18·0 „	49·2
1·0 „	9·05 „	14·8 „	61·2
1·5 „	8·35 „	10·8 „	77·3

Tabelle 12.

Einfluss der Essigsäure.

100 ccm Lablösung enthalten an $^{1}/_{10}$-norm. Essigsäure	Koagulationszeit der nicht geschüttelten Kontrollprobe	Koagulationszeit der geschüttelten Probe	$(a - x)$
0·25 ccm	9·5 Min.	95 Min.	10·0
0·50 „	9·3 „	73 „	12·8
1·0 „	7·35 „	32·5 „	22·6
1·5 „	7·0 „	22·35 „	31·3
2·0 „	6·7 „	16·0 „	41·9
3·0 „	6·25 „	10·15 „	61·6
4·0 „	6·3 „	8·75 „	72·0

Wenn keine Säuren hinzugefügt worden waren, wurde bei der verwendeten Enzymkonzentration, und sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen der Wert $(a - x)$ gleich 9 gefunden. In denjenigen Säureversuchen, wo Werte etwa von dieser Grösse erhalten wurden, ist also die hinzugefügte Säuremenge ohne Einfluss auf die „Schüttel-Inaktivierung". Diejenigen Säuremengen, wo $(a - x)$ sich der obern Grenze von 100 nähert, geben umgekehrt an, wieviel Säure zugesetzt werden muss, um die ganze „Schüttelinaktivierung" zu verhindern. Beide Grenzwerte sind doch schwer genau festzustellen.

Um von der Einwirkung der Säuren auf die „Schüttelinaktivierung" ein deutliches Bild zu bekommen, ist es vorteilhaft, sämtliche gewonnenen Versuchsresultate graphisch aufzuzeichnen. Dabei zeigt sich, wie es übrigens auch aus den Zahlen direkt herauszunehmen ist, dass von den verwendeten Säuren die Salzsäure unbedingt die „Schüttelinaktivierung" am kräftigsten hemmt, am wenigsten die Essigsäure. Die Milchsäure, Oxalsäure und Weinsäure verhalten sich etwa gleich stark, indem ihre Kurven beinahe zusammenfallen. Ein wenig schwächer zeigt sich die Phosphorsäure; ihre Kurve fällt mit der der Zitronensäure so ziemlich zusammen. Am schwächsten ist, wie erwähnt, die Essigsäure. Die Form ihrer Kurve ist beinahe geradlinig, wie die der Salzsäure, was übrigens die andern Kurven für die mittlern Werte zu sein scheinen.

Ganz verschieden verhält sich sonderbarerweise die Schwefelsäure. Im Anfange folgt sie der Kurve der Milchsäure, Oxalsäure und Weinsäure, um plötzlich einen asymptotischen Wert anzunehmen. Diese Erscheinung steht bis jetzt allein.

Als Beispiel der besprochenen Kurven haben wir in der Figur S. 552 die der Salzsäure; Oxalsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und Schwefel-

säure wiedergegeben, und zwar mit den zugesetzten Säuremengen an der Abszissenachse, den Werten $(a - x)$ an der Ordinatenachse. Untersuchungen, wie sich andre Säuren, besonders aber Salze und Nichtelektrolyte verhalten, sind schon angefangen.

Wir glauben aus den hier mitgeteilten Säureversuchen die Folgerung ziehen zu dürfen, dass es sich nicht um eine Wirkung der disponiblen Wasserstoffionen handelt. Andre jetzt nicht zu besprechende Versuche mit Neutralsalzen haben gezeigt, dass diese auch einen hindernden Einfluss ausüben. Die Erklärung der Wirkung der Elektrolyte wie die „Schüttelinaktivierung" selbst bleibt somit bis auf weiteres offen.

Christiania, am 26. Februar 1909.

Gleichgewichte im System: Kupfersulfat—Kupferchlorid—Ammoniumsulfat—Ammoniumchlorid und Wasser.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Einleitung.

Obgleich in diesem System ausser dem Wasser noch vier Salze auftreten, so muss es, da zwischen den Salzen die Reaktion:

$$CuSO_4 + 2NH_4Cl = CuCl_2 + (NH_4)_2SO_4$$

eintritt, doch als ein quaternäres betrachtet werden.

Bevor ich die in diesem System auftretenden Gleichgewichte erörtere, werden wir erst in kurzem einige Darstellungen besprechen.

Die Darstellung.

Wir nehmen erst ein ternäres System mit den Körpern AB, BC, CD und AD, zwischen denen die Reaktion:

$$AB + CD = BC + AD$$

möglich ist. Es fragt sich nun, in welcher Weise die in diesem System auftretenden Phasen dargestellt werden können.

Man kann sich natürlich jede Phase statt aus AB, BC usw. auch aus A, B, C und D zusammengestellt denken; sind AB, BC usw. Salze, dann sind A, B, C und D Ionen; wir nehmen an $A^{\cdot}$, B', $C^{\cdot}$ und D'.

Da man nun jede Phase aus A, B, C und D zusammengesetzt denken kann, so muss man, wenn diese Ionen als Komponenten gewählt werden, das System als ein quaternäres betrachten, worin jedoch immer die Menge der Ionen $A^{\cdot} + C^{\cdot}$ gleich derjenigen von $B' + D'$ ist.

Wir werden dies quaternäre System nun darstellen mit Hilfe eines Tetraeders, dessen Eckpunkte die vier Komponenten A, B, C und D angeben und wir projizieren das Tetraeder auf eine den Kanten AC und BD parallele Ebene. Man erhält dann das Quadrat $A^{\cdot}B'C^{\cdot}D'$

der Fig. 1; die vier Seiten und die zwei Diagonalen sind die Projektionen der sechs Kanten des Tetraeders.

Wenn man immer $x + y + z + u = 2$ setzt, dann muss man die Länge der Kanten des Tetraeders gleich zwei nehmen, so dass in der Projektion $OA = OB = OC = OD = 1$ ist.

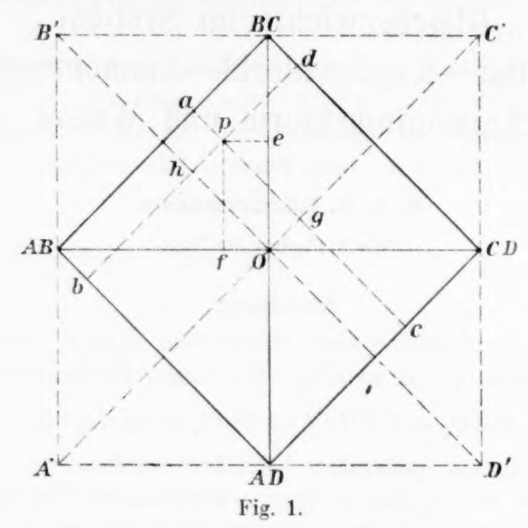


Fig. 1.

Die vier Stoffe AB, BC, CD und AD muss man nun als Verbindungen der Komponenten betrachten; es ist nun leicht einzusehen, dass sie eine Lage haben müssen, wie in Fig. 1 angegeben; sie werden nämlich durch die in den Mitten der Seiten des Quadrates liegenden Punkte AB, BC, CD und AD dargestellt.

Setzt man die Mengen der vier Komponenten einer willkürlichen Phase A, B, C und D x, y, z und u, dann kann man in der Projektion diese Phase durch einen Punkt p darstellen, wenn man:

$$pg = \frac{y - u}{2} \text{ und } ph = \frac{z - x}{2}$$

nimmt[1]).

Man kann also alle, die Ionen A, B, C und D enthaltenden Phasen, durch Punkte innerhalb des Quadrates $ABCD$ darstellen, und wenn die Phase alle möglichen Zusammensetzungen durchläuft, dann durchläuft der entsprechende Punkt p die ganze Ebene des Quadrates $ABCD$. In unserm Fall hat man jedoch die Beschränkung, dass die Summe der Ionen A und C gleich derjenigen von B und D sein muss, also $x + z = y + u$ oder $x + z = 1$ und $y + u = 1$.

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 649 (1907).

Hieraus folgt nun, dass alle Phasen durch Punkte innerhalb des Quadrates mit den Eckpunkten AB, BC, CD und AD dargestellt werden.

Wir haben die vorige Darstellung dadurch abgeleitet, dass wir die vier Ionen A, B, C und D als Komponenten angenommen haben und wir fanden, dass p dann eine Phase darstellt, in der die Differenz der Ionen B und D gleich $2 . pg$ und die der Ionen C und A gleich $2 . ph$ ist.

Bringt man in dem Quadrat mit den Eckpunkten AB, BC, AD und CD die zwei Diagonalen an, dann entstehen vier Dreiecke, deren Eckpunkte die Stoffe AB, BC usw. darstellen. Betrachtet man nun die Lage des Punktes p in bezug auf das Quadrat $ABCD$ und jeden der vier Dreiecke, dann kann man sich fragen, ob in jedem dieser fünf Fälle p dieselbe Phase darstellt. Es ist dies, wie aus folgendem ersichtlich, wirklich der Fall.

Nimmt man das Dreieck mit den Eckpunkten AB, BC und AD, dann stellt p eine Phase dar, welche ap Mol. AD, pb Mol. BC und $1 - ap - pb$ Mol. AB enthält. Es ist nämlich, da die Länge der Diagonale des grossen Quadrates gleich zwei angenommen ist, die Länge jeder Seite des kleinen Quadrates eins. Es enthält diese Phase also

$$ap + 1 - ap - pb = 1 - pb = {}^1\!/_2 - ph = \frac{1 - z + x}{2} = x \text{ Ionen}$$

A; in ähnlicher Weise findet man, dass sie y Ionen B, z Ionen C und u Ionen D enthält, so dass sie dieselbe ist, als die durch p in bezug auf das Quadrat $ABCD$ dargestellte Phase.

Nimmt man AB, CD und AD als Komponenten, dann muss man die Lage von p in bezug auf das Dreieck mit den entsprechenden Eckpunkten betrachten. Es stellt dann p eine Phase dar, welche pb Mol. CD, pc Mol. AB und $1 - pb - pc$ Mol. AD enthält; da in diesem Fall $pb + pc > 1$, so ist die Menge von AD negativ; es hat dies seinen Grund darin, dass p ausserhalb des Dreieckes liegt, dessen Eckpunkte die drei Stoffe AB, CD und AD angeben. Diese Phase enthält nun $pc + 1 - pb - pc = 1 - pb = x$ Ionen A; in ähnlicher Weise findet man wieder, dass sie y Ionen B, z Ionen C und u Ionen D enthält, so dass sie wieder dieselbe ist, als die durch p in bezug auf das Quadrat $ABCD$ dargestellte Phase.

In ähnlicher Weise findet man, dass, wenn man entweder AD, BC und CD oder AB, BC und CD als Komponenten wählt, der Punkt p immer dieselbe Phase darstellt, als die, welche durch p in bezug auf das Tetraeder $ABCD$ angegeben wird.

Auch die Linien pe und pf haben eine Bedeutung; man findet leicht:

$$pe = \frac{1}{2}(1 - pa - pb)\sqrt{2} \text{ und } pf = \frac{1}{2}(pb - pa)\sqrt{2}.$$

Denkt man sich p aus den Körpern AB, BC und AD zusammengesetzt, dann enthält sie:
ap Mol. AD, bp Mol. BC und $1 - ap - bp$ Mol. AB. Da jedoch zwischen den vier Körpern die Reaktion:

$$BC + AD = AB + CD$$

stattfindet, so kann man für die Zusammensetzung auch schreiben:

$ap - n$ Mol. AD, $pb - n$ Mol. BC, $1 - ap - bp + n$ Mol. AB und n Mol. CD, worin n willkürlich ist.

Es ist $1 - ap - bp$ also gleich der Differenz Mol. AB — Mol. CD und $pb - pa$ gleich der Differenz Mol. BC — Mol. AD. Wir setzen also: $pe = \frac{1}{2}$(Mol. AB — Mol. CD) $\sqrt{2}$ und $pf = \frac{1}{2}$(Mol. BC — Mol. AD) $\sqrt{2}$. Nun ist, da $AC = BD = 2$, jede halbe Diagonale $O.AB$, $O.BC$ usw. $\frac{1}{2}\sqrt{2}$. Setzt man nun $O.AB = O.AC =$ usw. $= 1$, dann folgt:

$pe =$ Mol. AB — Mol. CD und $pf =$ Mol. BC — Mol. AD.

Man kann also die Zusammensetzung einer durch Punkt p dargestellten Phase auf drei ganz voneinander verschiedene Weisen auffinden und umgekehrt die Zusammensetzung einer Phase auf drei verschiedene Weisen durch einen Punkt darstellen; jede Darstellung gibt jedoch denselben Punkt.

Nimmt man nun in O senkrecht auf der Ebene eine neue Achse, dann kann man darauf die Menge einer vierten Komponente, in unserm Fall die Menge Wasser aussetzen; nimmt man auf dieser Achse einen Punkt W, so dass $O.W = O.AB =$ usw., dann stellt W das Wasser dar und alle, die vier Komponenten enthaltenden Phasen werden dann durch Punkte innerhalb der Pyramide $W.AB.BC.CD.AD$ dargestellt.

Um einen Überblick der räumlichen Darstellung zu gewinnen, projizieren wir diese auf zwei Ebenen, z. B. auf die Grundebene $AB.BC.CD.AD$ und auf die Ebene $W.AB.CD$; hat man einmal die Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen im Raume, dann sind diese Projektionen leicht zu zeichnen und mit Hilfe dieser kann man umgekehrt wieder leicht die Darstellung im Raume ableiten.

Die Gleichgewichte.

Wenn man die bei 30° im System: Wasser, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid auftretenden Gleichgewichte nach der hiervor besprochenen Methode darstellt, und auf

die Grundebene projiziert, dann erhält man etwas wie in Fig. 2 Dargestelltes. Um die Figur nicht zu gross zu machen, sind die Diagonalen nur insoweit gezeichnet wie nötig; die Pfeilchen weisen nach den Komponenten: $(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$, $CuCl_2$ und $(NH_4Cl)_2$.

Wir werden jetzt erst die vier ternären Systeme in Betracht ziehen.

1. Das System: Kupfersulfat—Kupferchlorid—Wasser.

Es treten hier bei 30° nur zwei Salze, nämlich die Hydrate $CuSO_4 . 5H_2O$ und $CuCl_2 . 2H_2O$ als feste Stoffe auf. Die Isotherme besteht also aus nur zwei Kurven, nämlich den Sättigungskurven von $CuSO_4 . 5H_2O$ und von $CuCl_2 . 2H_2O$. Die erste ist in Fig. 2 durch ak, die zweite durch ki dargestellt. Es stellt somit a die wässerige, gesättigte Lösung von $CuSO_4 . 5H_2O$, i die von $CuCl_2 . 2H_2O$ und k die mit diesen beiden Salzen zugleich gesättigte Lösung dar.

In Tabelle 1 sind die Analysen zusammengestellt; ich gebe diese nur in Gewichtsprozenten, so dass sie, wenn man die Kurven ak und ki zeichnen will, erst in Molprozenten umgerechnet werden müssen.

Tabelle 1.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30°.

Der Lösung		Des Restes		Fester Stoff
% $CuCl_2$	% $CuSO_4$	% $CuCl_2$	% $CuSO_4$	
0	20·32	—	—	$CuSO_4 . 5H_2O$
6·58	13·62	0·75	57.36	"
15·68	8·93	1·94	56·84	"
25·67	4·77	4·04	53·95	"
39·48	3·21	7·52	51·88	"
42·77	2·89	+ 50	+ 5	$CuSO_4 . 5H_2O + CuCl_2 . 2H_2O$
42·47	2·90	+ 42	+ 14	"
43·25	1·14	—	—	$CuCl_2 . 2H_2O$
43·95	0	—	—	"

Wie aus dieser Tabelle und Kurve ak der Fig. 2 ersichtlich, nimmt bei steigendem $CuCl_2$-Gehalt der Lösung die Löslichkeit des $CuSO_4 . 5H_2O$ fortwährend ab; in einer mit $CuCl_2 . 2H_2O$ gesättigten Lösung löst es sich nur noch wenig; das $CuCl_2$ drängt also das $CuSO_4 . 5H_2O$ aus seiner Lösung. Es sind nicht allein die Lösungen, sondern auch ihre entsprechenden Reste analysiert, so dass man mit Hilfe der Konjugationslinien die Zusammensetzungen der festen Phasen ermitteln kann. Die mit + bezeichneten Reste sind jedoch nicht die analysierten Reste, sondern die abgewogenen Komplexe, welche jedoch zum gleichen Ziel zu verwenden sind.

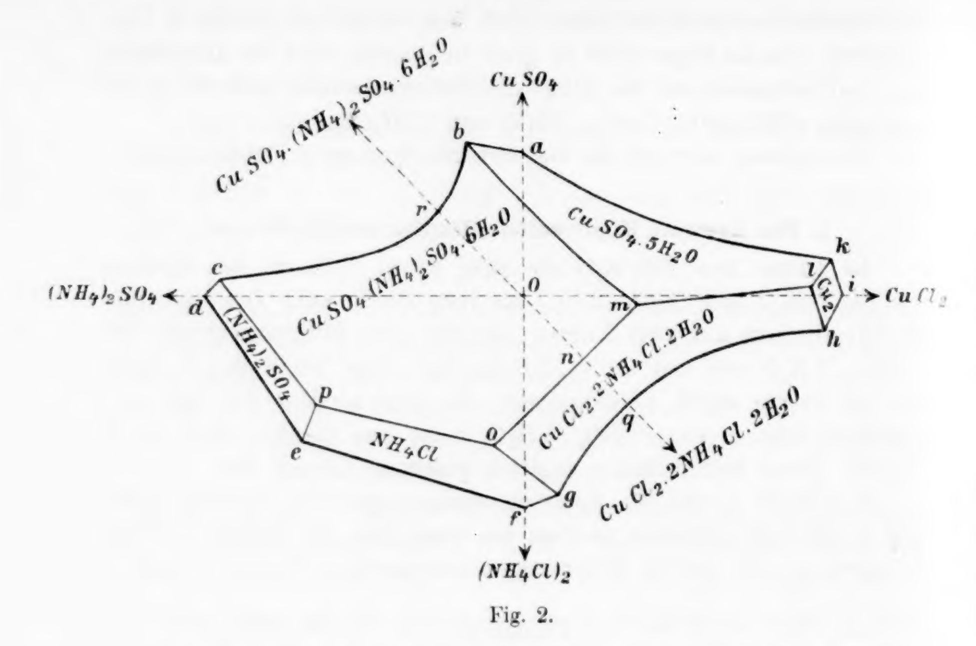


Fig. 2.

2. Das System: Ammoniumsulfat—Ammoniumchlorid—Wasser.

Auch in diesem System treten nur zwei feste Stoffe auf, nämlich die Salze: $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4Cl, so dass die Isotherme also wieder aus nur zwei Sättigungskurven zusammengesetzt ist. In Fig. 2 stellt *de* die Sättigungskurve des $(NH_4)_2SO_4$ und *ef* diejenige des NH_4Cl dar, so dass ihr Schnittpunkt *e* die mit den beiden Salzen zugleich gesättigte Lösung darstellt.

In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der Lösungen und der entsprechenden Reste oder Komplexe angegeben.

Tabelle 2.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°.

Der Lösung		Des Restes		Fester Stoff
% NH_4Cl	% $(NH_4)_2SO_4$	% NH_4Cl	% $(NH_4)_2SO_4$	
0	44	—	—	$(NH_4)_2SO_4$
6·86	36·15	2·08	79·51	"
14·62	28·6	2·75	85·70	"
17·60	25·69	± 20	± 40	$(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$
17·93	25·81	± 27	± 26	"
19·07	23·22	± 36	± 18	NH_4Cl
19·97	21·3	71·0	7·92	"
22·3	16·33	± 33	± 14	"
24·06	12·72	± 40	± 10	"
29·5	0	—	—	"

3. Das System: Kupfersulfat—Ammoniumsulfat—Wasser.

Fräulein W. C. de Baat hat dieses System bei 30° untersucht; da ausser den Salzen: $CuSO_4 . 5H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4$ noch das Doppelsalz: $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ auftritt, so besteht die Isotherme aus drei Sättigungskurven, in Fig. 2 durch *ab*, *bc* und *cd* dargestellt. Es ist *ab* die Sättigungskurve des $CuSO_4 . 5H_2O$, *bc* diejenige des Doppelsalzes und *cd* diejenige des $(NH_4)_2SO_4$. Da die Sättigungskurve *bc* des Doppelsalzes die Projektion der Geraden, welche die das Wasser und das Doppelsalz $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ darstellenden Punkte verbindet, in *r* schneidet, so ist das Doppelsalz ohne Zersetzung in Wasser löslich; diese wässerige Lösung wird durch *r* dargestellt. Es stellen also *a*, *r* und *d* die wässerigen Lösungen des $CuSO_4 . 5H_2O$, $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4$ dar; *b* und *c* die mit Doppelsalz und $CuSO_4 . 5H_2O$, bzw. $(NH_4)_2SO_4$ gesättigten Lösungen.

Mit Hilfe der Tabelle 3, welche die Zusammensetzungen der Lösungen und Reste in Gewichtsprozenten angibt, kann man die Sättigungskurven zeichnen; die Konjugationsgeraden bestätigen, dass die Lösungen der Kurve *bc* mit $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O = D$ gesättigt sind.

Tabelle 3.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°.

Der Lösung		Des Restes		Fester Stoff
% $(NH_4)_2SO_4$	% $CuSO_4$	% $(NH_4)_2SO_4$	% $CuSO_4$	
0	20·32	—	—	$CuSO_4 . 5H_2O$
2·45	20·19	0·44	56·52	"
5·79	20·53	18·26	42·74	$D + CuSO_4 . 5H_2O$
6·98	16·77	27·60	34·67	D
8·19	13·65	27·29	33·59	D
9·33	11·03	26·85	32·57	D in Wasser
17·53	4·05	28·71	30·15	D
29·27	1·57	32·23	31·23	D
38·32	0·77	34·18	29·28	D
43·29	0·49	49·32	21·58	$D + (NH_4)_2SO_4$
44	0	—	—	$(NH_4)_2SO_4$

4. Das System: Kupferchlorid—Ammoniumchlorid—Wasser.

In diesem schon früher[1]) untersuchten System treten $CuCl_2 . 2H_2O$, NH_4Cl und $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$ als feste Stoffe neben Lösung auf. Die drei Sättigungskurven, welche die Isotherme zusammensetzen, sind in Fig. 2 durch die Kurven *ih*, *hg* und *gf* dargestellt; *ih* ist die Sättigungskurve des $CuCl_2 . 2H_2O$, *fg* diejenige des NH_4Cl und *hg* die-

[1]) P. A. Meerburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 1 (1905).

jenige des $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$. Da die Projektion der Geraden welche die das Wasser und das Doppelsalz $CuCl_2 . 2N_4HCl . 2H_2O$ darstellenden Punkte verbindet, die Sättigungskurve des Doppelsalzes in q schneidet, so ist dies in Wasser unzersetzt löslich; diese gesättigte, wässerige Lösung wird durch q dargestellt.

5. Das quaternäre System: Kupfersulfat—Kupferchlorid—Ammoniumsulfat—Ammoniumchlorid—Wasser.

Es können bei 30° neben der Lösung die folgenden festen Stoffe auftreten: $CuSO_4 . 5H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ und $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$.

Da die mit einem festen Stoff gesättigten quaternären Lösungen durch eine Fläche dargestellt werden, so müssen hier sechs Sättigungsflächen auftreten; ihre Projektionen sind in Fig. 2 dargestellt.

abmlk ist die Sättigungsfläche des $CuSO_4 . 5H_2O$
iklh „ „ „ „ $CuCl_2 . 2H_2O$
fgope „ „ „ „ NH_4Cl
dcpe „ „ „ „ $(NH_4)_2SO_4$
hlmog „ „ „ „ $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$
bmopc „ „ „ „ $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$.

Um einen bessern Überblick zu gewinnen, habe ich jede Sättigungsfläche mit dem entsprechenden festen Stoff bezeichnet; zur Abkürzung habe ich Cu_2 statt $CuCl_2 . 2H_2O$ gesetzt.

Die Kurven in denen die Sättigungsflächen sich je zwei an zwei durchschneiden, sind die Sättigungskurven; diese stellen somit die zugleich mit zwei festen Stoffen gesättigten Lösungen dar. Es gibt deren neun, nämlich:

ep die Sättigungskurve des $(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$
cp „ „ „ $(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$
bm „ „ „ $CuSO_4 . 5H_2O + CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$
kl „ „ „ $CuSO_4 . 5H_2O + CuCl_2 . 2H_2O$
hl „ „ „ $CuCl_2 . 2H_2O + CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$
go „ „ „ $NH_4Cl + CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$
po „ „ „ $NH_4Cl + CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$
om „ „ „ $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O +$
$+ CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$
ml „ „ „ $CuSO_4 . 5H_2O + CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$.

Die Punkte, in denen die Sättigungskurven je drei an drei zuzusammenkommen, sind die Sättigungspunkte; sie stellen die mit drei festen Stoffen gesättigten Lösungen dar. Es gibt deren die vier folgenden:

p gesättigt mit: $NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6\,H_2O$

o „ „ $NH_4Cl + CuCl_2 . 2\,NH_4Cl . 2\,H_2O + CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6\,H_2O$

m „ „ $CuSO_4 . 5\,H_2O + CuCl_2 . 2\,NH_4Cl . 2\,H_2O + CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6\,H_2O$

„ $CuSO_4 . 5\,H_2O + CuCl_2 . 2\,H_2O + CuCl_2 . 2\,NH_4Cl . 2\,H_2O.$

Tabelle 4.

Zusammensetzungen in Molprozenten bei 30°:

	Der Lösung				Des Restes			
	% $(NH_4Cl)_2$	% $(NH_4)_2SO_4$	% $CuCl_2$	% $CuSO_4$	% $(NH_4Cl)_2$	% $(NH_4)_2SO_4$	% $CuCl_2$	% $CuSO_4$
b	0	1·028	0	3·018	—	—	—	—
	0·949	0·154	0	3·016	0·304	4·252	0	10·804
	1·267	0	0·804	2·546	0·581	4·158	0	11·095
	0	1·707	4·293	0·199	0	3·469	1·246	10·518
	0·225	1·703	5·186	0	2·582	0	0·560	12·643
m	0·257	1·683	5·186	0	0	8·579	8·868	3·025
c	0	9·491	0	0·089	—	—	—	—
	1·349	8·146	0	0·086	0·47	28·24	0	5·73
	2·780	6·932	0	0·108	—	—	—	—
	2·891	6·919	0	0·109	1·11	17·74	0	6·21
p	4·716	5·622	0	0·158	14·71	13·87	0	3·48
e	4·747	5·572	0	0	—	—	—	—
	4·741	5·711	0	0·081	24·86	21·13	0	0·032
p	4·716	5·622	0	0·158	14·71	13·87	0	3·48
o	6·172	1·741	0	0·593	13·75	6·75	7·07	0
	5·465	3·549	0	0·273	19·14	5·69	0	4·12
p	4·716	5·622	0	0·158	14·71	13·87	0	3·48
o	6·172	1·741	0	0·593	13·75	6·75	7·07	0
	6·579	0·625	0	0·449	27·97	0·579	6·98	0
g	6·458	0	0·342	0	—	—	—	—
o	6·172	1·741	0	0·593	13·75	6·75	7·07	0
	5·174	0	0·215	1·208	13·53	0	2·376	9·589
n	3·179	0	1·974	1·205	—	—	—	—
	0·933	1·431	4·355	0	5·485	6·388	12·64	0
m	0·257	1·683	5·186	0	0	8·579	8·868	3·025
m	0·257	1·683	5·186	0	0	8·579	8·868	3·025
	0·206	1·284	5·532	0	0	6·191	13·395	0·705
	0·065	0·913	6·766	0	0	5·975	13·619	0·514
	0·029	0·701	8·888	0	0	2·562	7·529	7·281
	0	0·626	9·471	0·039	2·715	4·838	15·744	0
l	0	0·600	9·813	0·015	0	4·501	17·603	0·606
k	0	0	9·435	0·54	—	—	—	—
	0	0·255	9·589	0·336	0	0·118	12·345	5·691
l	0	0·600	9·813	0·015	0	4·501	17·603	0·606
h	0·561	0	9·504	0	—	—	—	—
	0·359	0·257	9·687	0	5·154	0·058	14·219	0
l	0	0·600	9·813	0·015	0	4·501	17·603	0·606

Man findet in Tabelle 4 die nötigen Daten, um die Sättigungspunkte und -kurven zu zeichnen; die Buchstaben entsprechen denjenigen der Fig. 2; die Tabelle ist in neun den Sättigungskurven entsprechenden Abteilungen geteilt. Es sind auch verschiedene Reste analysiert, mit deren Hilfe man die Zusammensetzungen der festen Stoffe, mit denen die entsprechenden Lösungen gesättigt sind, ermitteln kann.

Es ist aus der Figur nun leicht abzuleiten, neben welchem festen Stoffe ein bestimmter andrer in seiner gesättigten Lösung bestehen kann. Man sieht z. B. dass $CuSO_4 . 5H_2O$ neben $CuCl_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$ oder $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 \cdot 5H_2O$ auftreten kann, jedoch nicht neben $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl; das Doppelsalz $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ kann neben allen andern festen Stoffen, mit Ausnahme des $CuCl_2 . H_2O$ auftreten; das Doppelsalz $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$ neben allen andern, mit Ausnahme des $(NH_4)_2SO_4$; usw.

Nimmt man die beiden Doppelsalze und Wasser, dann fragt es sich, ob diese sich verhalten wie ein ternäres oder wie ein quaternäres System. Mit Hilfe der Fig. 2 ist diese Frage leicht zu beantworten: die Gerade rnq der Fg. 2 durchschneidet nämlich nur zwei Gebiete; bringt man nun durch diese Gerade eine Ebene senkrecht auf der Ebene der Zeichnung, dann durchschneidet diese nur die zwei Sättigungsflächen $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ und $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$. Die erste Schnittkurve, deren Projektion rn ist, stellt alle mit $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ gesättigten Lösungen dar; die zweite, deren Projektion nq ist, stellt die mit $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$ gesättigten Lösungen dar. Die drei Stoffe erhalten sich also wie ein ternäres System; betrachtet man allein die Projektionen, dann stellt r die wässerige mit $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ gesättigte Lösung dar, q die wässerige mit $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$ gesättigte Lösung und n die mit den beiden Doppelsalzen zugleich gesättigte Lösung. Die Isotherme besteht also aus zwei Sättigungskurven, deren Projektionen durch rn und qn dargestellt werden.

Wir haben hiervor schon gesehen, dass Fig. 2 eine Projektion einer räumlichen Darstellung ist; wir können diese Darstellung natürlich auch auf andre Ebenen projizieren; wir wählen dazu eine Ebene, durch die Punkte H_2O, $(NH_4)_2SO_4$ und $CuCl_2$ der räumlichen Darstellung gelegt; sie steht also in Fig. 2 senkrecht auf der Ebene der Zeichnung und enthält die Achse $(NH_4)_2SO_4 — CuCl_2$. In Fig. 3 ist diese Projektion gezeichnet; die Buchstaben entsprechen denjenigen der Fig. 2. Die beiden Achsen $H_2O—(NH_4)SO_4$ und $H_2O—CuCl_2$, welche in der Projektionsebene liegen, schneiden sich senkrecht; die Achse H_2O —

$(NH_4Cl)_2$ der räumlichen Darstellung liegt vor, die Achse $H_2O—CuSO_4$ hinter der Projektionsebene; ihre beiden Projektionen fallen zusammen.

Die Projektionen der verschiedenen Sättigungskurven sind, um einen leichteren Überblick zu gewinnen, schematisiert und mit den nämlichen Buchstaben wie in Fig. 2 bezeichnet. Die Lage dieser Kurven ist mit Hilfe der Tabelle 4 leicht zu finden; man hat dazu nun noch die für jede Lösung entsprechende Menge der Mole H_2O zu berechnen, was leicht geschehen kann, da die Summe aller Mole gleich 100 sein muss.

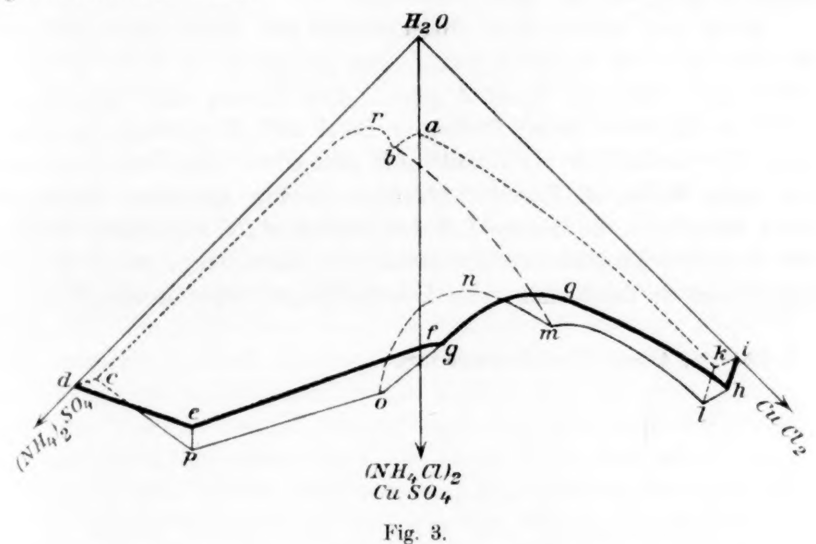


Fig. 3.

Die Kurven *de* und *ef* sind die Sättigungskurven des $(NH_4)_2SO_4$ und des NH_4Cl in dem ternären System Wasser — $(NH_4)_2SO_4$ — NH_4Cl; da die entsprechende Ebene in der räumlichen Darstellung an der Vorderseite der Projektionsebene liegt, so sind die Sättigungskurven ganz dick gezogen; dasselbe gilt für die Kurven *fg*, *gqh* und *hi* des ternären Systems Wasser—NH_4Cl—$CuCl_2$. Die Kurven *dc*, *crb* und *ba* des ternären Systems Wasser—$(NH_4)_2SO_4$—$CuSO_4$ und *ak* mit *ki* des ternären Systems: Wasser—$CuSO_4$—$CuCl_2$ sind, da ihre entsprechenden Ebenen an der Hinterseite der Projektionsebene liegen, fein punktiert. Von den quaternären Sättigungskurven *cp*, *ep*, *po*, *og*, *onm*, *bm*, *ml*, *lk* und *lh*, welche in der räumlichen Darstellung, also innerhalb der Pyramide liegen, sind die sichtbaren Teile durch dünne vollgezogene, die unsichtbaren durch gestreifte Kurven dargestellt.

Mit Hilfe der beiden Projektionen 2 und 3 ist es nun leicht, einen

Überblick der räumlichen Darstellung zu gewinnen und sich die Lage der verschiedenen Sättigungspunkte und -kurven vorzustellen. Auch ist es nun leicht, mit Hilfe graphischer Konstruktionen, welche ich schon an andrer Stelle erörtert habe, verschiedene Folgerungen abzuleiten, welche ich jedoch jetzt dem Leser überlasse.

Zum Schluss werde ich noch in kurzem erörtern, in welcher Weise die Zusammensetzungen der festen Stoffe, mit denen die Lösungen gesättigt sind, ermittelt wurden; es wurden dazu die in Tabelle 4 dargestellten Analysen der Reste verwendet.

Es sei eine Lösung L im Gleichgewicht mit einem festen Stoff A; der Rest (also der Komplex von L und A) sei R; es muss nun die Gerade LR durch den Punkt A gehen. Eine Lösung einer Sättigungskurve ist mit zwei festen Stoffen, z. B. A und B gesättigt; es muss dann die Gerade LR die Gerade AB schneiden. Hat man eine mit drei festen Stoffen A, B und C gesättigte Lösung, also einen Lösungspunkt, dann muss die Gerade LR das Dreieck ABC schneiden. Wählt man nun zwei Projektionen der räumlichen Darstellung, wie z. B. die Figg. 2 und 3, dann sind diese Konstruktionen leicht durchzuführen.

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium.

Über Kristallarten, welche nur bei hohen Drucken absolut stabil sind.

Von

G. Tammann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Die bei gewöhnlichem Druck instabilen Kristallarten kann man nach der Beziehung ihrer Dichte zur Dichte der stabilen Kristallart in zwei Klassen einteilen. Die Formen der einen Gruppe haben bei derselben Temperatur und demselben Drucke eine kleinere Dichte als die stabile Form und die Kristalle der andern Gruppe sind dichter als ihre bei kleinem Druck stabilen Formen. Die Glieder der ersten Gruppe können bei höhern Drucken nicht ein Zustandsfeld absoluter Stabilität haben, denn sonst müsste eine Gleichgewichtskurve dieses Feld von dem Zustandsfelde der bei kleinern Drucken stabilen Form mit dem kleinern spezifischen Volumen trennen, und auf dieser Gleichgewichtskurve würde dann nach Druckvermehrung eine Umwandlung in die Form mit grösserm Volumen, der eine weitere Drucksteigerung folgen müsste, eintreten. Da aber ein solches Verhalten des Druckes dem von Le Chatelier und van 't Hoff ausgesprochenen Prinzip widerspricht, so kann den instabilen Kristallarten mit grösserm Volumen überhaupt kein stabiles Zustandsfeld zukommen, so lange die Grössenbeziehung ihres Volumens zu dem der stabilen Form mit steigendem Druck sich nicht ändert.

Dagegen ist es sehr wohl möglich, dass die instabilen dichtern Formen ein Zustandsfeld absoluter Stabilität bei höhern Drucken besitzen. Nun zeigen aber die dichtern instabilen Formen einen ganz auffallenden Mangel an Umwandlungsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, und man hat keinen Grund anzunehmen, dass durch Drucksteigerung die Umwandlungsfähigkeit in ihnen geweckt werden wird. Wenn aber die dichtern instabilen Formen bei hohen Drucken ein Zustandsfeld absoluter Stabilität haben sollen, so wäre zu erwarten, dass auf der dieses Feld abgrenzenden Umwandlungskurve die Umwandlungsgeschwindigkeit nur durch den Wärmefluss geregelt würde, dass also die Umwandlung mit einer Geschwindigkeit vor sich gehen

sollte, welche den Erfahrungen betreffs der fehlenden Umwandlungsfähigkeit bei gewöhnlichem Druck widerspricht. Doch diese Bedenken werden durch folgende Erkenntnis gehoben: Wenn die Umwandlungskurve sich über ein grosses Temperaturintervall erstreckt, so treten bei tiefern Temperaturen Abweichungen von der allgemeinen Regel, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit im Einstoffsystem bestimmt, auf, indem die Umwandlungsgeschwindigkeit tief unter den dem Wärmefluss nach zu erwartenden Wert sinkt. Bei höhern Temperaturen verschwinden diese Hemmungen, und die Umwandlung kann hier durch Druckänderung mit der dem Wärmefluss entsprechenden Geschwindigkeit vollzogen werden. Dazu kommt noch eine zweite Ursache der Verzögerung. Bekanntlich sind für den Verlauf der Umwandlung im Einstoffsystem zwei Faktoren massgebend, die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit und das spontane Umwandlungsvermögen. Dieses wird durch die Zahl der Punkte bestimmt, in denen sich die neue Phase in der Masseneinheit aus der schon vorhandenen während der Zeiteinheit bildet. Das spontane Umwandlungsvermögen nimmt nun mit fallender Temperatur in den dichtern Kristallformen mit sinkender Temperatur auf den Nullwert ab. Die Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit und des spontanen Umwandlungsvermögens mit sinkender Temperatur wirken dahin, dass uns die dichten Kristallformen so stabil erscheinen, und dass sie sich wie der Diamant und der Aragonit trotz ihrer Instabilität während geologischer Epochen erhalten. Diese Ursachen, welche bei tiefern Temperaturen die Umwandlung der instabilen Formen hemmen, erschweren die Feststellung des Stabilitätsverhältnisses beider Formen. Doch hat man zu diesem Zwecke, wenn die Bestimmung des Dampfdruckes oder der Löslichkeit versagt, immer ein einfaches Mittel, welches sich aus obigem von selbst ergibt. Man braucht nur die Temperatur beider Formen genügend zu steigern, um festzustellen, welche der Formen in die andre übergeht, diejenige Form, welche erhalten bleibt, ist, wenn bei den Temperaturänderungen keine Gleichgewichtskurve überschritten wird, die stabilere. Die Tatsache, dass den dichtern, instabilen Formen die Umwandlungsfähigkeit bei tiefern Temperaturen abgeht, kann also nicht gegen die Existenz einer Umwandlungskurve, welche bei höhern Drucken die Zustandsfelder der beiden Formen trennt, geltend gemacht werden.

Ferner kennen wir Stoffe, bei denen sich nach Überschreitung eines gewissen Druckes eine dichtere Form bildet. Beide Formen dieser Stoffe sind bei hohen Drucken in den Zustandspunkten einer Umwandlungskurve miteinander im Gleichgewicht. Ihre Umwandlungs-

geschwindigkeit ist bei Temperaturen nicht weit von der Schmelzkurve so gross, dass sich bei einer Volumenänderung in wenigen Sekunden der Gleichgewichtsdruck wiederherstellt. Aus diesem Grunde konnten diese dichtern Formen wie die dichtere Phenolform und das Eis III bei kleinen Drucken nicht realisiert werden. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit bei tiefern Temperaturen mit der Temperatur ganz allgemein abnimmt, so muss es möglich sein, auch diese Formen bei kleinen Drucken zu erhalten, wenn man nur diese dichtern Formen unter hohem Druck genügend tief abkühlt und dann den auf ihnen lastenden Druck vermindert. Die so bei kleinen Drucken erhaltene dichtere Form muss dann bei Temperatursteigerung in die weniger dichte bei kleinen Drucken stabile Form übergehen. Das dichtere Phenol und das Eis III würden sich bei Temperatursteigerung bei kleinem Druck zu ihren weniger dichten Formen, wie der Diamant zum Graphit oder der Aragonit zum Calcit verhalten. Hierdurch wird es auch verständlich, warum die dichtern instabilen Formen in der Natur nur bei Stoffen mit hohen Schmelzpunkten beobachtet werden. Denn nur bei diesen Stoffen ist man bei gewöhnlicher Temperatur so weit von der Schmelzkurve, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit und das spontane Umwandlungsvermögen der dichtern instabilen Form unmerklich werden.

Die Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit auf den Gleichgewichtskurven mit der Temperatur und die Abnahme des spontanen Umwandlungsvermögens mit der Temperatur ermöglichen uns einerseits die Darstellung einer Reihe dichterer Formen bei kleinern Drucken, anderseits weisen sie uns auf den Weg, auf dem es möglich sein muss, die Umwandlung der schon längst bekannten, durch Mangel an Umwandlungsfähigkeit bei niedrigern Temperaturen ausgezeichneten Formen, wie des Graphits in Diamant zu vollziehen.

Die Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit auf der Umwandlungskurve des Phenols.

Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Phenols I steigt mit wachsendem Druck p von der Temperatur des Tripelpunktes a, bei dem der Dampf, die Schmelze und die Kristallart I miteinander im Gleichgewicht sind, bis zum Tripelpunkte b, in dem das Gleichgewicht zwischen der Schmelze und den beiden Kristallarten I und II besteht. (Fig. 1.) Vom Punkte b an beginnt die Schmelzkurve der dichtern Kristallart II, die Kurve bc, welche von 2000 bis 3000 Atm. verfolgt wurde. In dem Tripelpunkt b trifft noch eine dritte Kurve ein, die Umwandlungskurve bf, bei deren Drucken und Temperaturen die beiden Kristall-

arten I und II miteinander im Gleichgewicht sind. Die Dampfdruckkurve, welche die Zustandsfelder des Dampfes und der Flüssigkeit trennt, steigt vom Tripelpunkt a bis zum kritischen Punkt. Beim Mass-

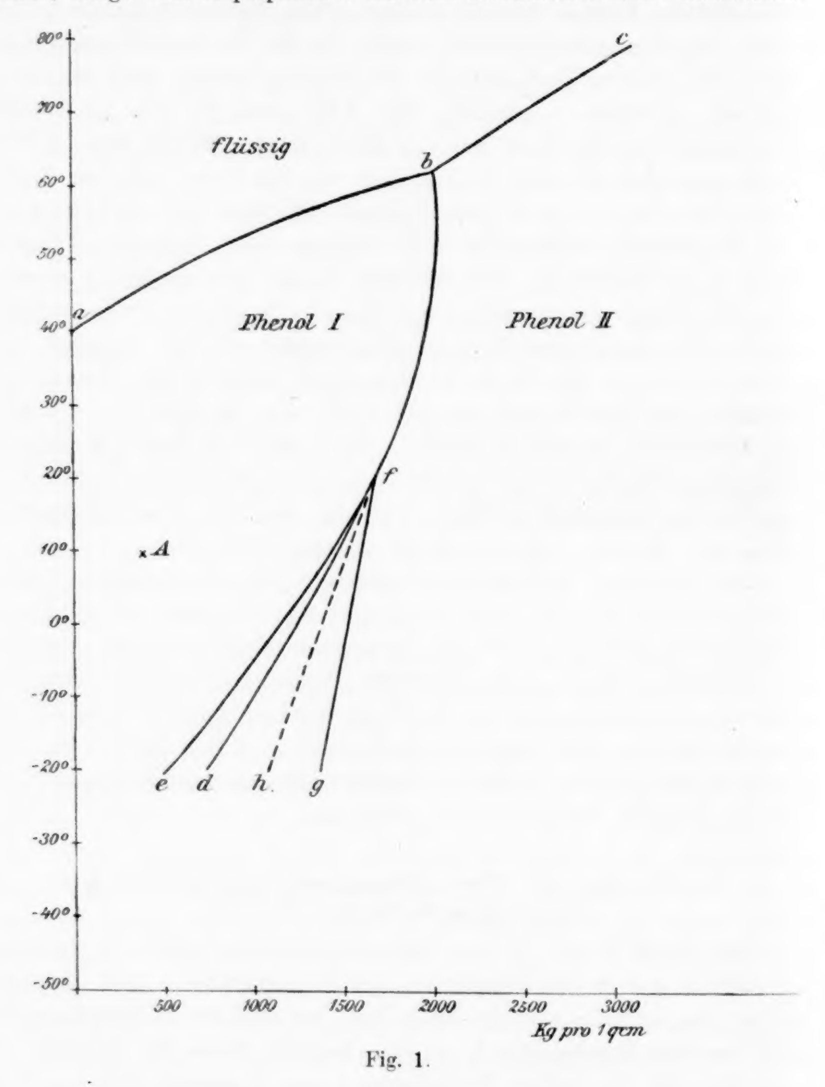


Fig. 1.

stabe der Fig. 1 fällt diese Kurve im grössten Teil ihres Verlaufes mit der T-Achse zusammen, was erst recht für die Sublimationskurve des Phenols I gilt.

Nach einer Volumenänderung vollziehen sich die Änderungen der

Aggregatzustände in den Zustandspunkten der Gleichgewichtskurven, wenn beide Phasen vorhanden sind, mit einer Geschwindigkeit, welche nur durch den Wärmefluss reguliert wird. Auf der Umwandlungskurve bf treten aber bei Temperaturen unterhalb $+20^{0}$ ganz abnorme Verhältnisse auf. Auch wenn beide Kristallarten im System vorhanden sind, so stellt sich hier nach einer Volumenänderung der Druck nicht mehr auf seinen frühern Wert ein. Bei Temperaturen über 30^{0} stellt sich nach einer Volumenänderung der Druck auf denselben Gleichgewichtsdruck unter den Versuchsbedingungen im Laufe von 5 bis 10 Minuten von selbst immer wieder her; hierbei ist es gleichgültig, ob man durch Volumenverkleinerung die Bildung der dichtern Kristallart oder durch Volumenvergrösserung die Bildung der weniger dichten Kristallart erzwingt, nachdem die Umwandlungswärme dem System zu- oder abgeflossen ist, beobachtet man immer denselben Gleichgewichtsdruck. Ganz anders verhält sich die Geschwindigkeit, mit der der Druck nach einer Volumenänderung unterhalb 20^{0} dem Gleichgewicht zustrebt. Vergrössert man das Volumen eines Gemenges der beiden Kristallarten, welches hauptsächlich die dichtere Form enthält bei 0^{0}, so kann der Druck von 1500 bis fast 1300 kg pro 1 qcm fallen, ohne dass ein Zurücksteigen desselben die Umwandlung merklicher Mengen der dichtern Form anzeigt; auch nach einer Stunde ist die umgewandelte Menge so gering, dass der Druck nicht merklich gestiegen ist. Verkleinert man nun das Volumen, bis wieder der Druck von 1500 kg erreicht ist, so kann man wieder kein Zurückfallen desselben zur Gleichgewichtskurve beobachten. Der Druck ändert sich nach einer Volumenveränderung in diesem Gebiet nur so, als ob im System eine einzige Phase vorhanden ist und nicht zwei Phasen, die sich ineinander umzuwandeln vermögen. Bei 10^{0} beträgt das Druckintervall, in dem die Umwandlung nach einer Volumenänderung nicht merklich wird, 28 kg, bei 0^{0} 200 kg und bei -20^{0} schon 600 kg. Auf den Punkten der Fläche dfg ist also die Geschwindigkeit der Umwandlung der beiden Kristallarten in einander so gering, dass die Koordinaten der Gleichgewichtskurve nicht mehr bestimmt werden können, wir wissen nur, dass die Fortsetzung der Gleichgewichtskurve fh zwischen die beiden Kurven df und fg fallen muss. Erst wenn bei der Volumenänderung der Druck eine dieser beiden Kurven überschreitet, beginnt die Umwandlung mit merklicher Geschwindigkeit, und es konnte festgestellt werden, dass, wenn bei der Volumenvergrösserung die Drucke der Kurve ef erreicht waren, nur noch $^{1}/_{3}$ der dichtern Form übrig geblieben war und $^{2}/_{3}$ dieser Form sich unter Volumenvergrösserung umgewandelt

hatten. Die Umwandlungsgeschwindigkeit war also beim Sinken des Drucks von einem Punkte der Kurve *df* bei derselben Temperatur ausserordentlich angewachsen. Merkwürdigerweise wurde aber nun die Umwandlung bei den Drucken der Kurve *ef* nicht vollständig, sondern nahm, nachdem sich $^2/_3$ der dichtern Kristalle umgewandelt hatten, wieder ab, so dass der Rest sich auch während längerer Zeit in $^1/_2$ Stunde und mehr nicht umwandelte, denn der Druck blieb hier unverändert, stieg aber nach weiterer Volumenvergrösserung schnell, woraus natürlich folgt, dass die dichtere Kristallart noch vorhanden war. Um diese abnormen Verhältnisse zu verstehen, müsste man annehmen, dass die beiden Phenolformen Mischkristalle bilden können, und dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der Mischkristalle von ihrem Gehalte an den verschiedenen Molekülen beider Formen ausser von der Temperatur auch noch von dem Drucke abhängig ist. Doch abgesehen von dieser Komplikation ist durch die Beobachtungen nachgewiesen, dass zwei heteromorphe Formen, die bei höheren Temperaturen mit einer Geschwindigkeit, welche nur durch den Wärmefluss geregelt wird, bei tiefern Temperaturen in einem Druckintervall nebeneinander längere Zeit bestehen können, und dass dieses Druckintervall mit abnehmender Temperatur schnell zunimmt. Der Extrapolation nach zu urteilen würde die Kurve *df* die Temperaturordinate beim Druck = 1 kg pro qcm schon bei — 40° schneiden. Es müsste also möglich sein, die dichte Phenolform II, nachdem man sie durch Drucksteigerung bei Temperaturen über 20° dargestellt hat und dann auf eine Temperatur unter — 40° abgekühlt hat, durch eine nun folgende Erniedrigung des Druckes bis 1 kg auch in Berührung mit der weniger dichten unter diesen Bedingungen stabilen Form einige Zeit lang zu erhalten.

Die Abnahme der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist eine allgemeine Regel. Infolgedessen ist zu erwarten, dass auf jeder Umwandlungskurve, wenn dieselbe nicht bei zu hoher Temperatur die Dampfdruckkurve schneidet, Verzögerungen, wie sie beim Phenol beobachtet werden, auftreten werden. Fig. 2 bringt das Typische im Verhalten solcher Stoffe zum Ausdruck. Die Kristallart II ist dichter als die Kristallart I, *bf* ist der Teil ihrer Gleichgewichtskurve, dessen Verlauf bestimmt werden kann, ihre gestrichelte Verlängerung kann wegen zu geringer Umwandlungsgeschwindigkeit nicht mehr verfolgt werden Im Zustandsfelde unterhalb der Kurven *df* und *fg* kann man die beiden Kristallformen I und II in engster Berührung miteinander eine bestimmte Zeit lang jedem in diesem Felde vorkommenden Druck aussetzen, ohne eine merkliche Umwandlung zu erzielen, obwohl links von der Gleich-

gewichtskurve die Form I und rechts von derselben die Form II stabiler ist. Da mit sinkender Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr schnell abnimmt, so werden sich die Kurven *fd* und *fg* mit sinkender Temperatur schnell auseinander biegen, worauf auch die Erfahrungen beim Phenol deuten. Infolgedessen ist es wohl möglich, dass die Umwandlung der Form I in die Form II bei tiefern Temperaturen durch keinen erreichbaren Druck mehr erzwungen werden kann, auch wenn die beiden Formen aneinander gepresst werden. Anderseits ersieht man, dass die dichtere Form II bei Temperaturen unterhalb *d* auch beim Druck = 1 kg eine Zeitlang sich halten wird, und zwar um so länger, je tiefer ihre Temperatur unter *d* liegt.

Der Einfluss des spontanen Bildungsvermögens auf die Stabilität.

Bisher wurde nur der Einfluss der Umwandlungsgeschwindigkeit berücksichtigt; wir hatten vorausgesetzt, dass im Einstoffsystem beide

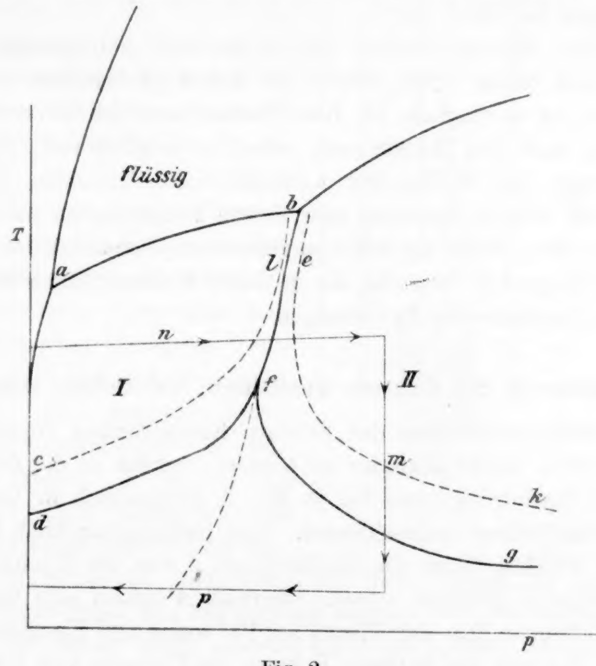


Fig. 2.

Kristallarten in Berührung miteinander vorhanden sind. Wenn aber nur eine derselben vorhanden ist, so kommt ein neues Moment durch das spontane Umwandlungsvermögen hinzu, und das Gebiet, in dem die

beiden Formen eine gewisse Zeitlang realisierbar sind, wird dadurch, dass eine neue Hemmung auftritt, die von der Umwandlungsgeschwindigkeit unabhängig ist, vergrössert. Die Kurven, welche die Drucke und Temperaturen angeben, nach deren Überschreitung die spontane Umwandlung mit Sicherheit eintritt, werden die Kurven *df* und *fg* überlagern. Damit das spontane Umwandlungsvermögen, die Zahl von Umwandlungszentren während der Zeiteinheit in der Masseneinheit, einen bestimmten Wert, der vom Zufall nicht mehr beeinflusst wird, annehmen kann, müssen diese Einheiten nicht zu klein gewählt werden. Ist dieser Bedingung genügt, so gibt die Kurve *cl*, Fig. 2, den Druck an, bei dessen Überschreitung in einer bestimmten Zeit die Umwandlung von II in I bestimmt eintreten muss, und die Kurve *ek* hat die analoge Bedeutung für die Umwandlung von I in II. Der Schnittpunkt der Kurve *cl* mit der Temperaturordinate beim Druck = 1 kg ist für alle leicht zugänglichen dichtern Formen mit hohen Schmelzpunkten leicht zu bestimmen und liegt für Diamant bei 1000° bis 1200° und für Aragonit bei etwa 600°.

Für die dichtern Formen von Stoffen mit tiefliegenden Schmelzpunkten sind bisher keine Punkte der Kurve *ek* bestimmt worden, infolgedessen ist es fraglich, ob diese Formen auch bei kleinern Drucken realisierbar sind. Der Theorie nach müsste es möglich sein, die dichtern Formen auch bei Stoffen mit niedrigen Schmelzpunkten wie Phenol und Eis bei kleinen Drucken, aber tiefern Temperaturen zu realisieren, wenn man diese Stoffe der schon angedeuteten Zustandsänderung unterwirft. Die folgenden Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, bestätigen durchaus die Erwartungen.

Realisierung der dichtern Phenolform bei kleinen Drucken.

Um nach Herstellung der dichtern Kristallformen dieselben unter hohen Drucken leicht abkühlen zu können, wurden an die früher[1]) beschriebene Hochdruckpresse die in Fig. 3 schematisch in Längsschnitt gezeichneten Gefässe angeschlossen. Das Gefäss *A* enthielt bis etwa *a* Rizinusöl, welches durch die Stahlkapillare *b* von der Hochdruckpresse in das Gefäss *A* gedrückt wurde. Oberhalb *A* befand sich im Gefäss *A* Petroleumäther, in dem sich Phenol bei 10° wenig und Eis nicht merklich löst. Die Bohrung des Gefässes *B* hatte ein Volumen von 5·5 ccm und wurde mit flüssigem Phenol resp. Wasser angefüllt. Das Gefäss *A* war aus weichem Stahl und das Gefäss *B* aus Nickelstahl mit 33% *Ni* gearbeitet.

[1]) Schmelzen und Kristallisieren. Leipzig 1903. S. 194.

Bei 40° und 2000 kg beträgt die Volumenänderung Δv_{12} bei der Umwandlung der gewöhnlichen Phenolkristalle in die dichtere Form 0·0315 ccm pro 1 g. Dementsprechend war für 5·5 g Phenol bei 10° eine Volumenänderung bei der Umwandlung von rund 0·16 ccm zu erwarten. Da ferner eine Volumenänderung von 0·5 ccm bei 2000 kg eine Druckänderung im Apparat von 250 kg bewirkt, so musste der Volumenänderung bei der Umwandlung des Phenols eine Druckänderung von 80 kg entsprechen. Verkleinert man das Volumen der im Apparat eingeschlossenen Stoffe um je 0·5 ccm und liest nach jeder Volumenverminderung den Druck ab, so ergibt sich die Kurve der Drucksteigerung Δp, welche in Fig. 4 in Abhängigkeit von den Volumenverminderungen dargestellt ist. Man sieht, dass bei der Drucksteigerung von 2200 bis 2360 kg der Druckzuwachs abnorm klein ist, was nur durch die Kontraktion des Phenols bei seiner Umwandlung bedingt sein kann. Vergrössert man nun in derselben Weise das Volumen, so muss sich auf der $\Delta p \Delta v$-Kurve bei einem gewissen Druck wieder eine abnorm kleine Abnahme desselben finden. In der Tat trat diese zu kleine Abnahme des Druckes zwischen 1400 und 1200 kg ein. Die Differenz der Inkremente, des dem Verlauf der $\Delta p \Delta v$-Kurve nach zu erwartenden und des wirklich beobachteten, war in beiden Fällen dieselbe und betrug 90 kg, während nach dem früher[1]) bestimmten Werte für Δv_{12} 80 kg zu erwarten wären. Man kann sich also in dieser Weise der Umwandlung des Phenols leicht vergewissern.

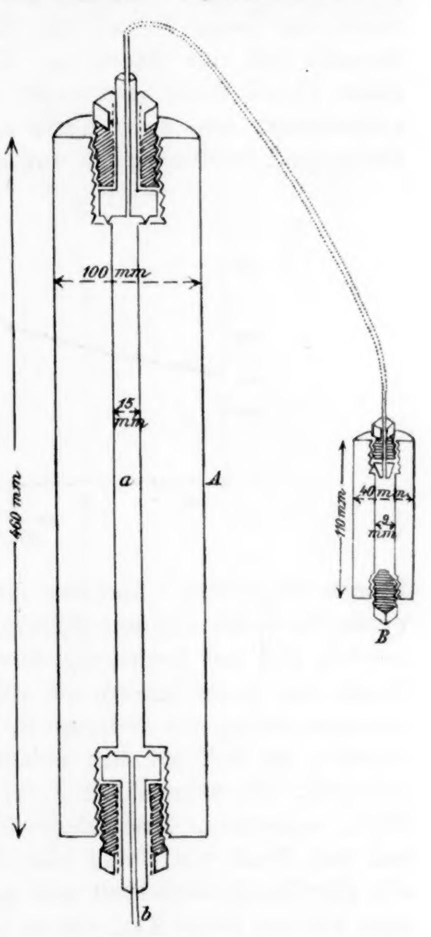


Fig. 3.

[1]) Loc. cit. S. 313.

Nach Bildung des dichtern Phenols wurde der Druck bis auf 3200 kg gesteigert, damit die Umwandlung bestimmt vollständig wurde, so dass nur noch die dichtere Form im Gefäss vorhanden war. Darauf wurde das Gefäss *B* mit dem dichten Phenol in Kohlensäureschnee verpackt und eine Stunde der Abkühlung überlassen. Nachdem das dichte Phenol II auf etwa — 80° abgekühlt war, wurde bei Volumenvergrösserung eine $\Delta p\,\Delta v$-Kurve aufgenommen; diese Kurve verlief bis 300 kg ganz regelmässig, es war also keine Umwandlung des dichtern

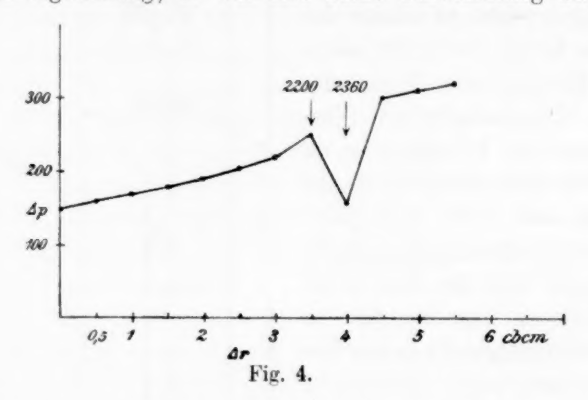


Fig. 4.

Phenols eingetreten. Nachdem der Druck von 300 kg erreicht war, wurde das Gefäss mit dem dichtern Phenol aus dem Kohlensäureschnee gehoben und der Erwärmung durch die Zimmerluft überlassen. Der Druck stieg darauf langsam von 300 bis 380 kg, entsprechend der Temperatursteigerung des Gefässes *B*, an. Eine Umwandlung war, auch nachdem der Reif auf dem Gefässe *B* abgetaut war, nicht vor sich gegangen, erst während der Nacht war bei 10° ein Druckanstieg um 120 kg eingetreten. Das dichtere Phenol hatte sich also bei 0° bis 10° und dem Druck von 400 kg beim Punkte *A*, Fig. 1, gehalten. Es wird also aller Wahrscheinlichkeit nach möglich sein, dieser Form des Phenols auch bei dem Druck 1 kg, also in offenen Gefässen, habhaft zu werden.

Realisierung des Eises III bei kleinen Drucken.

Das Zustandsdiagramm des Eises ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Kurve *ab* ist die Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises I, die Kurve *bc* die des dichtern Eises III. Ausser dieser dichtern Eisart existiert noch eine dritte Eisform, das Eis II, welches man erhalten kann, wenn man den Druck auf dem Eise I bei — 80° auf 2500 kg steigert. Diese Eisart kann, wie die Versuche lehrten, mit der Eisart III auf unserm Zustandsfelde nicht im Gleichgewicht sein, nur mit der Eisart I kommt sie ins

Gleichgewicht. Ob das Eis II stabiler ist als das Eis III, konnte durch den direkten Versuch nicht festgestellt werden, da beide Eisarten nie gleichzeitig erzeugt werden können, infolgedessen brauchen wir auch

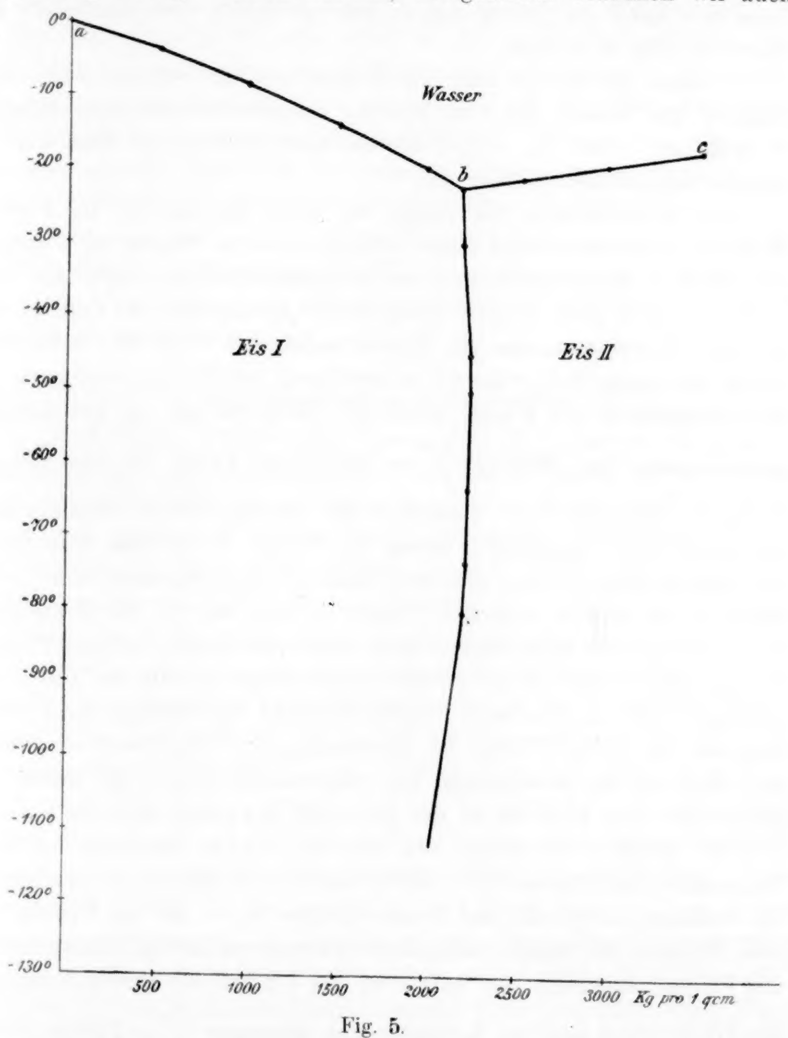


Fig. 5.

hier die Existenz der Eisart II nicht weiter zu berücksichtigen, was uns im folgenden nicht stören wird[1]).

[1]) Die Bemerkungen von Bakhuis Roozeboom (Die heterogenen Gleichgewichte I, 1901, S. 200) betreffs der Stabilitätsverhältnisse der Eisarten II und III sind nicht zutreffend, was auch von ihm selbst seinerzeit zugegeben worden ist. Hierüber siehe auch „Schmelzen und Kristallisieren“, S. 339.

Das Eis III konnte auf zwei Wegen erhalten werden:

1. bei Steigerung des Druckes auf dem Eise I bei Temperaturen zwischen — 25 bis — 45° bis auf 2500 kg. Nach Bildung des dichtern Eises fällt dann der Druck schnell auf den Druck der Gleichgewichtskurve bf (Fig. 4) zurück.

2. kann das Eis III auch aus Wasser erhalten werden; wenn man nämlich das Wasser auf über 2500 kg komprimiert und dann abkühlt, so tritt bei — 30° bis — 40° die spontane Bildung des Eises III im zusammengepressten Wasser ein.

Zur Entscheidung der Frage, ob auch das Eis III bei kleinen Drucken realisiert werden kann, wurden 5·5 ccm Wasser im Gefäss B auf 3060 kg komprimiert und im Kohlensäureschnee abgekühlt. Bei — 26° erfolgte nach Angabe eines an die Aussenseite des Gefässes gepressten Thermoelementes die Kristallisation des Eises III, wobei der Druck um 95 kg fiel, während entsprechend der Volumenänderung für die Umwandlung von Wasser in Eis III 0·032 ccm pro 1 g und der Apparatkonstante bei 3000 kg $\frac{\Delta p}{\Delta v} = 540$ kg ein Fallen des Druckes um 95 kg zu erwarten war. Darauf wurde das Eis III in flüssiger Luft auf etwa — 80° abgekühlt, indem das Gefäss B mit dem Eise III in ein Dewargefäss geführt und mit flüssiger Luft begossen wurde, bis dieselbe das Gefäss bedeckte. Nachdem das Eis III die Temperatur der flüssigen Luft angenommen hatte, wurde der Druck, der jetzt 2780 kg betrug, indem eine $\Delta p\,\Delta v$-Kurve aufgenommen wurde, bis 130 kg erniedrigt. Die $\Delta p\,\Delta v$-Kurve verlief durchaus regelmässig, ein Zeichen, dass das Eis III bei — 180° bei Entspannung bis zum Druck von 130 kg sich nicht in das gewöhnliche Eis umgewandelt hatte. Als darauf das Gefäss mit dem Eise III an der Luft sich erwärmte, stieg im Verlaufe von 20 Minuten der Druck von 180 bis 310 kg, und zwar bei einer Temperatur des Gefässes von — 60° erheblich schneller, als der Erwärmung des Gefässes entsprach, und ferner erfolgte bei — 40° im Verlauf von zehn Minuten ein zweiter schnellerer Anstieg um 100 kg. Entsprechend der Volumenänderung von 0·193 ccm pro 1 g bei der Umwandlung von Eis III in Eis I und der Konstante des Apparates $\frac{\Delta p}{\Delta v} = 216$ bei 300 kg. war für die Wassermenge von 5·5 g eine Drucksteigerung um 228 kg zu erwarten, während die Summe der beiden Druckänderungen 230 kg beträgt. Das Eis III hatte sich also zwischen — 60 und — 40° bei einem Druck von 180 bis 410 kg in das gewöhnliche Eis spontan umgewandelt. Bei weiterer Erwärmung fiel darauf im Verlauf von 20 Mi-

nuten der Druck von 410 bis 310 kg, weil das gewöhnliche Eis schmolz; zu erwarten wäre ein Druckabfall von 115 kg gewesen.

Bei Wiederholung des Versuches trat die Umwandlung des Eises III wieder in zwei deutlich voneinander getrennten Phasen ein. Es scheint sich das Eis III nicht direkt in das Eis I umzuwandeln, sondern zuerst in eine wenig stabile Form, deren Dichte sich von der des Wassers wenig unterscheidet, überzugehen, und erst diese Form wandelt sich dann in das gewöhnliche Eis um. Hier ist vor allem das Resultat wichtig, dass auch die dichtere Kristallform des Wassers, das Eis III, sich unter ganz kleinen Drucken bis zu — 60° realisieren lässt. Man wird also bei geeigneter Anordnung des Apparates aller Wahrscheinlichkeit nach auch das Eis III wie andere dichtere Formen einer genauern Untersuchung in offenen Gefässen bei genügend tiefer Temperatur unterziehen können.

Die Formen des Kohlenstoffes.

Der Kohlenstoff tritt bekanntlich in drei Hauptformen, als amorphe Kohle, Graphit und Diamant, auf. Von diesen Formen ist der Graphit bei kleinen Drucken bis zu den Temperaturen seiner noch nicht erreichten Schmelzkurve stabil. Die amorphe Kohle, deren Dichte kleiner ist, als die des Graphits, würde wahrscheinlich bei genügender Temperaturerhöhung ohne diskontinuierliche Änderung ihrer Eigenschaften flüssig werden, wenn sie nicht während der Temperaturerhöhung kristallisierte, sie würde also zu den isotropen Zuständen des Kohlenstoffes gehören und dürfte bei Temperaturen unterhalb der Schmelzkurve nicht stabil sein. Beim Erhitzen müsste sie bei Temperaturen, bei denen ihr spontanes Kristallisationsvermögen und ihre Kristallisationsgeschwindigkeit merkliche Werte erhalten, in die bei kleinern Drucken stabile Form, den Graphit, übergehen. Diese Umwandlung findet in der Tat statt und wird sogar technisch zur Herstellung von künstlichem Graphit ausgenützt. Über die Temperaturen, bei denen das spontane Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit der amorphen Kohle merklich werden, sind wir wenig unterrichtet. Die Temperatur, bei welcher der künstliche Graphit erzeugt wird, mag über 3000° liegen. Bei 2000° habe ich bei vielen Versuchen nur einmal an einem elektrisch geheizten Kohlerohr, dessen Temperatur nach photometrischen Bestimmungen bis auf 2100° gestiegen war, einen Graphitfleck von 0·5 cm Durchmesser beobachtet. Offenbar ist das spontane Kristallisationsvermögen bei dieser Temperatur noch sehr gering, während die Kristallisationsgeschwindigkeit schon merklich geworden ist. Das spontane

Umwandlungsvermögen des Diamanten in Graphit ist erheblich grösser und wird schon bei 1000°, wie ich mit Herrn Dr. Vogel[1]) beobachtet, merklich. Der Graphit ist also, wie sich aus diesen Erhitzungsversuchen ergibt, die bei kleinen Drucken stabile Form des Kohlenstoffes. Zu demselben Resultat haben auch die Messungen der Gleichgewichtsdrucke im System: *Fe*, *FeO*, *C*, *CO*, CO_2 bei Temperaturen von 500 bis 800° geführt. R. Schenck und W. Haller[2]) stellten fest, dass, wenn man in diesem System den amorphen Kohlenstoff durch Diamant und schliesslich durch Graphit ersetzt, der Gleichgewichtsdruck sukzessiv abnimmt, und schlossen hieraus, dass auch die Dampfdrucke der Kohlenstofformen bei derselben Temperatur in dieser Reihenfolge abnehmen.

Der Diamant verhält sich also zum Graphit betreffs seiner Unveränderlichkeit bei tiefern Temperaturen und seiner Umwandlungsfähigkeit in Graphit bei höhern Temperaturen genau wie das Phenol II zum Phenol I oder das Eis III zum gewöhnlichen Eise, und da sonst keinerlei Bedenken vorliegen, so kann man das Zustandsdiagramm Fig. 2 auch auf den Kohlenstoff übertragen. Aus dem Diagramm ersieht man, dass zu einer Umwandlung des Graphits in Diamant in Abwesenheit andrer Stoffe es notwendig ist, die Drucksteigerung auf den Graphit bei Temperaturen vorzunehmen, bei denen die Umwandlungsfähigkeit eine grosse ist und womöglich schon dem Wärmefluss entspricht. Ausserdem wird es aber angezeigt sein, dem zu pressenden Graphit, um Verzögerungen des Eintrittes der Umwandlung zu vermeiden, Diamantpulver zuzusetzen. Ob die Umwandlungskurve Diamant—Graphit bei erreichbaren Drucken liegt, darüber kann nur der Versuch entscheiden; wenn aber das der Fall sein sollte, so ist der Weg der Verwandlung des Graphits in Diamant ohne Hilfe fremder Stoffe durch den Weg *nmp* im Diagramm Fig. 2 vorgezeichnet. Auf die Diamantbildung aus Lösungsmitteln werden wir später unten eingehen.

Die Formen des Calciumcarbonates und andrer hochschmelzender Stoffe.

Bei einer Reihe von hochschmelzenden Stoffen kennt man eine dichtere Kristallform, die bei kleinen Drucken weniger stabil ist als die weniger dichte absolut stabile Form. So ist der Aragonit dichter als der Calcit, und nach F. Kohlrausch und Rose auch löslicher als der Calcit[3]). Nach Mitscherlich[4]) und Rose[5]) zerfällt der Aragonit

[1]) Siehe folgende Mitteilung. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. [2] **38**, 2139 (1905).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 234 (1893).
[4]) Pogg. Ann. **21**, 157 (1831). [5]) Pogg. Ann. **42**, 360 (1837).

bei schwacher Rotglut zu Calcitpulver. Der Aragonit ist also bei kleinen Drucken immer weniger stabil als der Calcit. Versuche über die Umwandlung des Calcit bei Temperaturen über 600° durch Druck liegen nicht vor. Ihrem Verhalten bei kleinen Drucken nach zu urteilen, müsste also auch dem Calciumcarbonat das Diagramm Fig. 2 zuzuschreiben sein.

Auch unter den Silicaten findet man Stoffe, welchen offenbar dieses Zustandsdiagramm zukommt. So hat E. H. M. Beckman[1]) gefunden, dass der Cyanit schon unter 1100° in eine weniger dichte, in der Natur nicht vorkommende Form des Al_2SiO_5 übergeht, und ich habe früher gefunden[2]), dass auch der Spodumen bei Erhitzen sich in eine weniger dichte Kristallart verwandelt.

Die Entstehung der stabilen und der instabilen dichtern Form aus Lösungen.

Bei Temperaturen, bei denen die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form sehr gering ist, können aus Lösungen beide Formen entstehen, und zwar kann gleichzeitige Bildung beider Formen eintreten. Hierdurch werden die nur bei hohem Druck stabilen dichtern Formen auch bei kleinern Drucken zugänglich. Die Anzahl der spontan entstehenden Kristallisationszentren beider Formen hängt von der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur der Lösung und der Gegenwart andrer Stoffe ab.

Das Calciumcarbonat kristallisiert nach G. Rose[3]) aus Lösungen unter 30° als Calcit, oberhalb 70° als Aragonit, und zwischen 30 bis 60° erscheinen beide Formen nebeneinander.

Der Kohlenstoff kristallisiert nach S. Friedländer[4]) und R. v. Hasslinger[5]) aus basischen Silicaten sowohl als Diamant als auch in Form von Graphit; aus Silber und Eisen scheidet sich derselbe hauptsächlich als Graphit aus, es kann aber auch Diamantbildung besonders bei schneller Abkühlung aus kohlenstoffreichen Schmelzen eintreten wie Moissan[6]) erwiesen hat.

Moissan neigte allerdings dazu, dem Druck einen Einfluss auf die Diamantausscheidung zuzuschreiben, indem er glaubte, dass Eisen

[1]) Koninklijke Acad. van Wetenschappen Amsterdam 1902. S. 240 bis 242.

[2]) Schmelzen und Kristallisieren, S. **114** (1903).

[3]) Abhandl. d. Akad. zu Berlin 1856, S. 1.

[4]) Verhandl. d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleisses 1898.

[5]) Sitzungsber. d. Akad. in Wien **111**, 621 (1902); **112**, 507 (1903).

[6]) Der elektrische Ofen (1897).

und Silber sich bei ihrer Kristallisation ausdehnen. Da aber diese Annahme nicht zutrifft, so hat man keinen Grund, sich der Auffassung von Moissan anzuschliessen. Bei der Kristallisation von Calciumcarbonat und Kohlenstoff aus Lösungen können unter kleinem Druck die stabilen und die instabilen Formen entstehen. Das Auftreten der instabilen dichtern Form ist hierbei jedenfalls nicht einer Druckwirkung zuzuschreiben. Regeln über die Ausscheidungsfolgen von Formen verschiedener Stabilität lassen sich zurzeit nicht aufstellen. Ein Versuch nach dieser Richtung liegt in der Ostwaldschen Stufenregel vor, welche die Bildung der instabilern Form fordert. Nach der Stufenregel wäre z. B. zu erwarten, dass aus einer Schmelze von Gusseisen ausschliesslich Diamant kristallisiert und sich als solcher erhielte; denn bei der eutektischen Temperatur des Gusseisens ist der Diamant noch gerade so beständig, dass er bei dieser Temperatur einige Stunden lang sich erhalten würde. Daher kann man der Tatsache, dass anstatt Diamant nur Graphit oder fast nur Graphit gefunden wird, nicht nur durch Annahmen einer sekundären Umwandlung des Diamanten in Graphit ausweichen.

Rekapitulieren wir kurz, so ergibt sich: Die dichtern instabilen Formen werden bei hohen Drucken wahrscheinlich stabil, denn diese Formen, für welche der Wechsel der Stabilität bei steigendem Druck bisher durch den Versuch nicht direkt erwiesen werden konnte, verhalten sich wie die dichtern Formen des Phenols und des Wassers, bei Temperaturen tief unterhalb ihres Schmelzpunktes werden sie durch Abnahme ihres spontanen Umwandlungsvermögens und ihrer Umwandlungsgeschwindigkeit pseudostabil. Dass sie in Wirklichkeit instabil sind, tritt erst bei genügender Temperaturerhöhung, wobei das spontane Umwandlungsvermögen und die Umwandlungsgeschwindigkeit merkliche Werte erhalten, hervor. Aus Lösungen können sich beide Formen in verschiedenen Mengen bilden, doch lassen sich weder Regeln über die Ausscheidungsfolgen, noch bei gleichzeitiger Ausscheidung Regeln über die Anzahl der einzelnen Kristalle beider Formen aufstellen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

On synthesis through ferment action.

By

Alonzo Englebert Taylor.

(From the Hearst Laboratory of Pathology, University of California.)

Two years ago I reported[1]) the results of an apparently successful experiment in the synthesis of a protein through the action of trypsin. The experiment was carried out in the following manner. Protamine sulphate, from the striped bass of the Pacific tide-waters, was digested with trypsin until the solution yielded no opacity or cloudiness when mixed with three parts of alcohol, in which concentration of alcohol the substrate is insoluble. The sulphuric acid was then removed with barium, the system saturated with carbon dioxide, and concentrated to saturation. This saturated solution of the amido-acids derived from the digestion of the protamine constituted the substrate for the reaction of reversion. To the larger portion of this material was added a portion of a glycerine extract of the livers of the large Pacific clam (Schizotherus Nuttallii) known to contain an active ferment of the type of trypsin. To one control was added nothing beyond the toluol that was added to all the tests as a preservative. To a second control was added later a portion of the glycerine extract of ferment that had been inactivated by boiling. After standing for some four months, the larger test was found to contain a substance insoluble in alcohol, which after purification gave the common reactions and on analysis the percentage composition of the protamine. The yield was very low, some 2 grammes. In the two controls no such substance was found.

From the strict point of view of the theory and of organic chemistry as well, the experiment might have been faulty in that it was not carried out with isolated and purified materials. This possible defect in the work I have since removed in a second experiment[2]). To this end the monamido-acids of the protamine (salmin) were isolated by the

---

[1]) Taylor, Journ. biol. Chem. **3**, 87 (1907).

[2]) Taylor, Journ. biol. Chem. **5**, 381 (1909).

Fischer ester method, and the arginine isolated by the method of Kossel. Using these purified materials, the experiment was repeated with the use of the clam trypsin and also of a commercial bovine pancreatine, together with the proper controls. The same positive result was secured in the test with the clam trypsin. 5 grammes were secured of a substance that has the percentage composition of salmin and yields its common reactions. In the experiment with the bovine pancreatine, a substance was obtained that was insoluble in alcohol of the appropriate concentration, but which after isolation did not yield on analysis figures for the percentage composition that agree with those of salmin. Nevertheless, it was apparent that some condensation of amido-acids had occured. The controls were negative.

The investigations of Kossel and Dakin, which I have repeated and whose results I can confirm, have shown that the protamine of the salmon contains four component amido-acids: arginine, serin, prolin and an amido-valerianic acid. Disregarding the sterioisomeric configurations of these amido-acids (all of which contain asymmetric atoms of carbon) it is clear that in the combination of these four components in the molecular proportions that have been shown to exist in salmin, many hundred isomers are possible. We have no criterion for the indentification of the natural protamin of the salmon. Of course we have no criterion for the identification of the substance of the percentage composition of salmin obtained in my reversion experiment. Viewed from the purely mathematical aspect of the theory of probabilities, it is of course unlikely that the synthesised protamine should be the same as the natural protamine, rather an isomer. Such a contemplation from the point of view of the theory of chances has however little value. In time the internal structure of native protamine, the linkings of the amido-acids, will become known through the development of the work of Emil Fischer and his school; the substance obtained in the reversion experiment will then be studied with the view of its identification. For the present, the result is simply that *a* protamine has been synthesised under ferment action; whether it be the same protamine from which the amido-acids were derived is not known or determinable now. The situation is quite analagous to that which holds in the question of the fermentative syntheses of the disaccharides; disaccharides are formed under ferment action, but they are known to be the isomers of the normal disaccharides from which the primary sugars are obtained. In the case of the protamine, it is not known whether the synthesised substance is identical with the native protamine or an isomer.

The literature of the subject of fermentative synthesis is appended[1], with the exception of that bearing upon the formation of plastein. It being now clear that syntheses are accomplished through ferment action in the groups of carbohydrates, protein and fats, the question arises whether these results ought not to be interpreted, as first suggested by van 't Hoff, as illustrations of the operation of the laws of mass action and equilibrium, since in theory an accelerating substance will operate in either direction, towards the station of equilibrium, and therefore syntheses as well as disintegrations will occur under appropriate conditions. Physical and general chemists have largely felt the conviction that the results are to be thus interpreted in the most simple and thermodynamically logical manner. Purely objective considerations of organic chemistry have led some workers, like Euler, to entertain the idea of the dualism of the ferments of the disaccharides. These considerations rest upon the facts of the differences in the internal structures of the natural disaccharides and of the isomers that have been synthesised under the action of the ferments. These facts, that should be given the most exhaustive theoretical and experimental consideration, are, in the opinion of the writer, accorded an importance that is not inherent in the present data.

Physiologists and biologists, on the contrary, have shown a profound disinclination to adopt the view of the physical chemist. The general reader must realise that every attempt to introduce into biology and physiology general physical and chemical conceptions has met with opposition of unexpected fervor and intensity. The earlier attempts at the explanation of the processes of secretion upon a physical basis, the theory of tropisms, the investigations of Loeb on artificial parthenogenesis, the attempt of Arrhenius to apply the general laws of chemistry to

[1] Hill, Journ. Chem. **73**, 643 (1898); Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1380 (1901); Emmerling, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 600, 2206, 3810 (1901); Kastle and Lovenhardt, Amer. chem. Journ. **24**, 401 (1901); Bernizone, Atti d. Soc. lig. d. Scien. nat. e geograf. Genoa **11**, 327 (1900); Fischer and Armstrong, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3244 (1902); Wroblewski, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **44**, 41 (1903); Cremer, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2062 (1899); Roux, Maquenne, Fernbach and Wolff, Compt. rend. **137**, 718 (1903); **138**, 819, 849 (1904); **139**, 1318 (1904); **140**, 95, 140, 1967, 1303, 1403, 1547 (1905); Ann. de Chim. et Phys. [8] 9, 179 (1906); Pottevin, Compt. rend. **136**, 1152 (1902); **138**, 378 (1904); Acree and Hinkin, Amer. Chem. Journ. **28**, 370 (1904); Zunz, Arch. intern. de Pharmacol. et de Thérap. **15**, 203 (1905); Taylor, University of California Pub. Pathology [1] **33**, 65 (1904); Journ. biol. Chem. **3**, 87 (1907); **5**, 381 (1909); Abderhalden and Rona, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 31 (1907); Robertson, Journ. biol. Chem. **3**, 95 (1907).

the relations of toxine and antitoxine, the newer efforts of Nernst to elucidate upon a chemical basis nerve conduction and stimulation — these all, and others, share with the theory of catalysis the intense opposition of a large and influential section of physiologists and biologists. This state of affairs has existed since the day on which Woehler synthesised urea, and has in no wise abated. What is the genesis of this attitude of unremitting opposition, a state of affairs that enables one to predict in advance of a publication how it will be received? In the aforsaid and similar conceptions, the citadel of cellular function has been assailed; and the proponents of vitalism as a scientific factor, of the point of view that living functions may operate in ways that are outside of the laws and processes of physics and chemistry, rally to the defense. At regular intervals of time, the shortcomings of the physical and chemical workers in the domain of biology are laid bare to the circle of their vitalistic opponents and a mock interrment of the moribund physical and chemical theories is performed. The most recent of these ceremonies was carried out in England, upon which occasion a distinguished British physiologist, Haldane, delivered an address whose content may be summarised in the lucid statement that since the physicists and chemists hat not been able (up to the present) to explain fully and satisfactorily certain physiological functions, therefore these could not be elucidated upon a physical and chemical basis at all. It is indeed most deplorable that physics and chemistry should be judged to-day for finality by the work of their devotees. And along such lines of criticism is a science to progress?

In the consideration of the application of a general law, it is customary in the physical sciences to elect the simpliest special cases, the circumstances with the least variables, and determine there the application and validity of the law. According to the simpliest formulation of the question, the synthesis of an organic body through catalytic action of an enzyme, the reversion of the reaction of fermentation, is interpreted to represent the simple fact that a catalysor accelerates the progress of a reaction in the direction of the station of equilibrium. It is obviously assumed in the simplest cases that the substance formed in the reaction of synthesis would be the same as that which is the substrate in the reaction in the opposite direction. But this is theoretically not necessary; it is easily conceivable that under complex conditions in the reaction system qualitative variations in the reaction products could occur. Following now the general rule of the selection of the simplest cases for the determination of the

application or validity of the law, it is clear than in the matter under discussion two considerations are to be observed: such reactions are to be considered first, in which on account of the chemical simplicity and certainty of identification of the substances involved, indubitable results are to be secured; and whenever circumstances are analagous, the ferments are to be considered in the same way and from the same point of view as inorganic catalysors. In many of the current discussions of the subject, particularly in the text-books and periodicals devoted the physiology, where the vitalistic preconceptions of the modus operandi of living functions are still strongly intrenched, these considerations of argumentative equity are violated, with the result that the subject is being thrown into a state of confusion. Pages are devoted to the synthesis of the disaccharides, where the conditions are very complex; brief mention and still shorter discussion is accorded to the facts of the synthesis of natural fats (ethyl acetate, ethyl butyrate, triacetin, tripalmatine, tristearine and triolein have been synthesised under enzymic action) where the chemical relations are simple. And the requirments that the critical physiologist makes of the ferment are much greater than those imposed upon the inorganic catalysor by the physical chemist.

In the case of the enzymic synthesis of fats, one obtains the normal esters, identical with those that are hydrolysed by the lipase. In the case of the formation of disaccharides from glucose and from glucose and galactose, one obtains not the natural disaccharides, but the isomers, isomaltose and isolactose. When mineral acids act upon the same primary sugars, both the normal disaccarides and the isosugars are obtained. To the vitalistic biologist, the conception of reaction depends upon the complexity of the substance. Even the vitalists agree that the reactions of the common salts in the body are the same as outside the body, though some reservation is still made to apply to the formation of hydrochloric acid in the stomach. But in the case of complex chemical substances, it seems to be unconsciously assumed that something further is necessary to the reactions than the inherent chemical properties; why, forsooth, because the substances are complex. That in this manner all complex reactions are conveniently and indeed almost automatically relegated to the limbo of cellular activity, can be of no value to future research upon the subject. From the fact that the isosugars are formed by the ferments, under the conditions under which thus far the experiments have been carried out, it is concluded that it is not the same ferment that builds up and breaks down. To be logical, it ought

then to be concluded at once that in the case of the fats, since there are no qualitative variations to be observed, the same ferment performs both synthesis and cleavage. Since the nonidentity of the cleavage-substrate and synthesis-product is held to be valid ground for the assumption of the doctrine of dualism in the case of the sugars, identity of the two ought to be equally valid ground for the contrary conclusion in the case of the fats. In fact and theory, neither contention is necessarily valid. But while great length is given to the discrepancy in the case of the sugars, little or no mention is made of the harmony in the case of the fats. Are we then to believe, occupying this point of view, that in the sugar metabolism two distinct ferments are at work and required for the two reactions of hydrolysis and cleavage of the disaccharides, while in the fat metabolism one only is present? Or to be consistent with the view adopted for the disaccharides, is it to believed that acting within the fat metabolism are two distinct ferments, one for cleavage and one for synthesis, each unable to reverse the reaction, though the products of the reactions in the one direction are identical with the substrates of the reaction in the other direction? We are thus led into the following dilemma. Because in the case of the sugars, the isosugars are synthesised instead of the normal disaccharides, we are to infer the presence of distinct ferments for cleavage and synthesis; while in the case of the fats, we are to infer the presence of but one ferment for both the reactions of cleavage and synthesis, because the synthesised products are identical with the normal. Or because in the case of the sugars, the isosugars are synthesised instead of the normal disaccharides, we feel ourselves compelled to assume two distinct ferments for the reactions of cleavage and synthesis, so also in the case of the fats we will assume the presence of two distinct ferments despite the fact that the products of synthesis are normal. Surely a line of reasoning that leads to such a dilemma cannot be sound. Surely each fermentation cannot be a process that is a law unto itself, to be studied by itself, without reference to the relations in other fermentations; surely a general process may be assumed to lie at the foundation of all the reactions of fermentation. How much more logical and how much more in line with general practice in the sciences, to state that since in the case of the fats, where the relations are simple, the requirments of the simpliest expression of the general law are known to hold, it is proper to assume provisionally that in the case of the sugars also, where the relations are unclear, the same law holds and the qualitative variations in the products are due to some conditions in the complexity of the system as

yet not elucidated. What are the facts that have led to such a reversal of the usual line of reasoning? Does a judicial interpretation of the data point in the direction of or against the validity of the general law? Have all the variables been considered?

When acids or diastatic ferments are allowed to operate upon starch, maltose and isomaltose are both formed. At the end stage of the reaction, maltose will be found in large part, or indeed alone. In a salivary digestion at high substrate concentration, much isomaltose will be formed; at low concentrations much more maltose will be secured. In both, glucose will be found in varying amounts. In the case of the action of acids, the appearance of isomaltose appears to be more transcient, but it is always to be found when the substrate concentration is high. Now in the case of the saliva, there are three possibilities: either the maltase is able to act upon the isomaltose, to convert it into maltose or to convert it directly into glucose; or the amylase is able to transform the isomaltose into maltose; or finally the transformation of isomaltose into maltose is a chemical reaction independent of the ferments, a reaction analagous to the conversion of laevulose into glucose, as illustrated by Lobry de Bruyn. From its occurence in the cleavage of starch to maltose, one might infer that the stage of isomaltose is the stage above maltose, the last to be completed in the conversion of starch into maltose. But when on the other hand, we observe that for both acids and maltose, isomaltose is formed in the building up from glucose, one is led to wonder if the stage of isomaltose may not be the stage just below that of maltose, the first stage let us say in the cleavage of maltose to glucose, an intermolecular rearrangement prior to the stage of hydrolytic cleavage. Shall it be infered, in the case of the synthesis from glucose by acids and ferments, that the isomaltose represents incompleted reaction in the direction of maltose? Or in the case of the hydrolysis of starch, shall it be infered that isomaltose represents incompleted reaction in the direction of maltose? The fact that in the case of the acids both sugars are to be found while in the case of the ferments only the isosugar is to be secured, is not a fact upon which an exclusive line of reasoning can be founded. Our knowledge of the normal disaccharides is scanty; that of the isosugars, still more so. It is not even known that the isomaltose described in the digestion of starch, glycogen, in animal and vegetable juices, in the syntheses from glucose, is identical with the isomaltose originally described by Fischer as arising under the action of acid upon glucose; the criteria are so uncertain that there is com-

plete confusion in the literature. It is possible that in all these cases where isomaltose so-called is obtained, that it is to be regarded as derived from the glucose; this is not however in harmony with the fact that isomaltose will be secured in the action of maltase-free amylase on starch, where the presence of glucose can be excluded. In view of this confusion and of the lack of definite criteria (of which a perusal of Lippmann will give a glowing realisation) it is not logical to apply to the isosugars conclusions upon sterioismerism drawn from work upon the primary sugars and their relations of fermentations. From *a*-glucose one may prepare glucose-*a*-glucoside that maltase will split while emulsine will not; from *b*-glucose one may prepare glucose-*b*-glucoside that emulsine will split while maltase will not. Isomaltose when synthesised by maltase cannot be split by this ferment, but can be split by emulsine; maltose when synthesised by emulsine cannot be split by this ferment, but can be split by maltase. These statements, which rest upon the work of Armstrong, may or may not prove to be true in all details. But let it be granted that they are true. From these facts it has been assumed that maltose possesses the *a*-configuration and isomaltose the *b*-configuration. In a word, the very point at issue has been assumed. With the use of one set of facts, the postulated specificity of the ferment action is held to be proved by the assumed configuration of the sugars, while on the other hand the postulated configuration of the sugars is held to be proved by the assumed specificity of the ferment action. The internal structures of maltose and isomaltose and their relations to each other in the structural and reactional senses have not been demonstrated; they cannot be assumed for the purposes of the question under consideration. The latitude that has been accorded to the facts of the synthesis of isomaltose and isolactose in the world of physiology is another illustration of the application of the well-known plank in the platform of vitalism: the widest latitude to be accorded to the concept of cellular function, but the most rigid exclusive proof to be demanded for the establishment of a physical or chemical concept, and all doubts, uncertanties and gaps in knowledge to be counted against the later.

Throughout the entire history of the enzymic synthesis of the sugars, for reasons that are not apparent, the fact that qualitative variations occur with the use of the ferment has excited an especial wonderment, while the fact that similar deviations occur with the use of acids has excited in the same circles little attention or comment. Surely the one fact is quite as important from the point of view of the theory as

the other. That in the case of the use of acids, both the a- and b-glucosides will be formed from glucose under appropriate conditions, is surely as important a fact for the investigation of the whole problem as is the fact that with the use of the ferment maltase, isomaltose alone and not both maltose and isomaltose are formed. Hydrochloric and sulphuric acids split maltose to glucose; they form from glucose however not maltose alone, but also isomaltose. Does this furnish ground for the assumption of a dualism in these acids? Is the active agent in the cleavage by the acid different from the active agent in the synthesis by the acid? It is generally believed that the acceleration of the hydrolysis of the sugars performed by the acids is the function of the hydrogen ions. Are we now possibly to assume that the synthetic action of the acids is associated not with the hydrogen ions but with the SO_4- and Cl-ions? The whole matter requires urgently extended investigation, pending which no conclusions as to theory are to be drawn from the facts now known, particularly when such conclusions are in contradiction to good theory that has in the case of the fermentation of the fats, where the facts are clear and the relations indubitable, strong reasons in its favor.

The concrete question that faces us and which has in the minds of many biologists and physiologists been decided in the negative without further question or consideration, theoretical or experimental, runs to the following effect. Is it inconsistent with the theory of catalysis for the catalysor to modify the products of the autoreaction that it accelerates? The question of the relations of the catalyser to the products of the reaction that it accelerates has not been given a direct experimental investigation from this point of view, with the proper control of the variables. If it be conceded that a catalysor can modify the products of the reaction it accelerates, then there is no reason why the synthesis of isomaltose should speak the slightest word in favor of the assumed dualism of the ferments. When one regards the modus operandi of catalytic acceleration from the point of view of intermediary reactions and considers the great complexity of the systems under consideration and the varied tendencies to reactions resident in these large organic molecules, it is easy to understand that qualitative deviations could easily occur. Wegscheider[1]) has indeed specifically sketched such a possibility, and has distinguished the two results under the terms Folgewirkung and Nebenwirkung. For us this conception may be

[1]) Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 598; **34**, 280; **35**, 565.

graphically stated as follows, using for illustration the synthesis of disaccharide by hydrochloric acid and ferment.

Glucose + glucose + water $= p_1 \rightarrow p_2 \longrightarrow$ maltose (autoreaction).

Glucose + glucose + water + $HCl = p' \rightarrow p'' \rightarrow p''' \rightarrow$ maltose (Folgewirkung)
$\downarrow\!\rightarrow p_a \rightarrow p_b \rightarrow$ isomaltose (Nebenwirkung).

Glucose + glucose + water + ferment $= p' \rightarrow p'' \rightarrow p'''$
$\downarrow\!\rightarrow p_a \rightarrow p_b \rightarrow$ isomaltose (Nebenwirkung).

It is not known, or neccessary in the theory, that in the case of acids and ferments the new intermediary reactions, whereby the speed of the reaction is hastened, are identical. According to this conception, in the case of maltase all the reaction proceeds in the direction of the side reaction, the isomaltose; in the case of the acid, both products are formed. Until the intermediary relations are elucidated, the deviation of products cannot be used as a foundation for the assumption of any theory for the action of the two accelerating substances. The work of Skraup and Wegscheider on the chinchonidine bases and of Trautz[1]) on the formation of sulphuric acid, contain concrete illustrations of such a scheme. In this all is nothing inconsistent with the Ostwald theory of catalysis.

It might also be possible, as previously suggested, for the facts to represent a limited reaction, limited by some relations of the catalysor in the complex system. A good illustration is furnished in the action of different hydroxides upon the formation of alcohol from sugar as described by Duclaux[2]). When a solution of glucose is exposed to the action of sunlight in the presence of a weak concentration of sodium hydroxide, ethyl alcohol is formed; when the alkali is calcium hydrolide, lactic acid is formed. From what is now known of the chemistry of the formation of alcohol from glucose, in particular through the work of the Buchner school, it is clear that we have to deal here with a limited reaction. In the case of the use of calcium hydroxide the reaction is checked at the stage of lactic acid, probably on account of the limited solubility of the calcium lactate. Is it not possible that in the synthesis of disaccharide under the influence of maltase, the reaction is for some reason checked at the stage of isomaltose?

These considerations are sufficient to indicate that a qualitative variation in the products need not be inconsistent with the strict application of the theory of catalysis to the action of enzymes, and that the facts

[1]) Trautz, Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 513.
[2]) Duclaux, Ann. Pasteur 10, 168.

of the formation by ferments of isomaltose and isolactose instead of the normal maltose and lactose in no wise casts any necessary doubt upon the theory that the reactions of cleavage and synthesis are due to the work of one ferment and affords no firm basis for the assumption of two distinct ferments. It is a rule in the natural sciences not to invoke new factors unless the facts cannot be logically and reasonably interpreted upon the basis of the known factors; in the presence instance, the scope of the known factors has not been exhausted.

A further feature of the thermodynamic theory of fermentation and one viewed with suspicion in medical and biological quarters is the proposition that the fermentations represent accelerated reactions and not reactions de novo. In the idea that the acts of digestion comprise accelerations of autoreactions instead of representing new and specific processes seems to lie some offence against the dignity of the digestive tract. Apart from the grounds upon which the general theory is based and the large experimental material upon autoreactions, we have specifically for the reactions of hydrolysis, oxydation and reduction a very large amount of demonstration of the theory of the autoreaction. The facts that the three main digestive processes are reactions of hydrolysis, that these processes may be accomplished through the agency of hydrogen ions with the formation of the same products so far as known, can speak but in one sense to the general chemist. But beyond this, the proof of the proposition, as first advanced by Victor Meyer for the association of hydrogen and oxygen, may be shown in the chemical substances comprising food stuffs. Pure disaccharides, natural fats or esters and proteins may be exposed in sterile condition to the action of the purest conductivity water, at ordinary temperature, with the result that the products of hydrolysis may be analytically demonstrated. A captious critic might object that in the case of the protein there is no guarantee of its purity, and that the impurity might be the cause of the hydrolysis. In the case of the sugar and the ester, such as triacetin, however no such objection could be raised. Should a further captious critic object that possibly the traces of carbon dioxyde in the conductivity water used as the solvent in the test might be the cause of the reaction, it may be briefly answered that an opponent of the hypothesis of the autoreaction cannot consistently appeal to the hydrogen ion without removing the ground from under his feet, since the hydrogen ion of the water is the active agent in the autoreaction. Such experiments in the autohydrolysis of sugar, triacetin, protamine, casein and globuline, which I have carried out, require several years for the attain-

ment of analytically demonstrable results, in full agreement with the theory. The results however are, when a sufficiently prolonged time is accorded the experiment, indubitable. In the case of all these bodies furthermore, hydrolysis can be accomplished with the use of steam, and such experiments when done with pure water in quartz are indubitable. No objection to such experiments can be raised unless the objector wishes to ascribe to increased temperature in such cases an effect other than acceleration of reaction, a proposition that needs no discussion here, since it can be shown that the considerations applied by van 't Hoff[1]) to maleic acid cannot hold with the substances here concerned. One still hears occasionally the opinion expressed that fermentations should not be regarded as accelerated reactions since the different fermentations of one substrate do not yield the same products. This objection, which is seen on analysis to rest upon a misconception, may be met directly with experimental illustrations. When the reduction of hydroxalimine is accelerated by hydroxyl ions the reaction runs: $3\,NH_3O = NH_3 + N_2 + 3\,H_2O$; when the reaction is accelerated by platinum, the reaction runs: $4\,NH_3O = 2\,NH_3 + NO_2 + 3\,H_2O$. Such illustrations could be multiplied. As a matter of fact, a perusal of the criticisms of the idea that fermentations are accelerated reactions and not reactions de novo will indicate that they are based partly upon a misunderstanding of the theory of intermediary reactions and partly upon a misconception of the thermodynamic relations concerned, and do not represent a conscious factive controversion of the theory.

Lastly, there is one further favorite line of defense against the application of the chemical and physical conceptions to living functions, represented in the statement that while all that may be done in glass by the general chemist may be true, such facts furnish no warrant for the assumption that the stated reactions occur in vivo. This line of objection, while very easy to controvert in theory and in commonsense, is difficult of repudiation by the experimental method, for obvious reasons. Lipase in the test tube will occasion the demonstrable formation of fat from the component alcohol and fatty acid; it cannot however by any known method be shown that this occurs in the living body. Different observers have shown in glass and by indirect experiment large numbers of chemical facts that to the mind of the general scientist would seem to be of direct application to physiologic processes. Such are that extracts of liver will split arginine into ornithin and

---

[1]) van 't Hoff, Vortr. über theoret. u. physik. Chemie I, 202.

urea; that liver extracts will form urea from ammonium salts; that extracts of organs will form urea from uric acid; that extracts of organs will form uric acid from the purin bases; that the molecule of haemoglobin will combine with so much oxygen; that nitrogen-balance can be secured in animals with amido-acids derived from the digestion of protein; etc., etc. These are all facts that rest upon definite and reproducible chemical relations. In the case of none of these instances can it be experimentally shown that the identical relations and processes hold in the body; as a noted physiologist once said, "because a chemist does it that way is no proof that the body does it that way". While direct demonstration is always desirable and confirmatory, surely no one can hope to limit our conceptions in physiology to the plane of such demonstration, since this places the advance in the science absolutely at the mercy of methodic and experimental technique. As a matter of fact no one occupies this exclusive position; it is only occasionally adopted in the attempt to repell some particularly undesirable advance of the chemist into the domain of living function.

Über die Umwandlung von Diamant in Graphit.

Von

R. Vogel und **G. Tammann.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Franz I. liess im Jahre 1751 einen Diamanten im Brennpunkt eines grossen Hohlspiegels erhitzen; nachdem nur ein Teil des Diamanten verbrannt war, wurde der Versuch unterbrochen. Der Diamant war nicht nur an seiner Oberfläche, sondern auch im Innern ganz geschwärzt[1]). Jacquelin[2]) fand, dass der Diamant beim Erhitzen im Voltabogen sich in Graphit umwandelt. Diese Angabe wird von Moissan[3]) bestätigt, welcher beobachtete, dass der Diamant im Voltabogen aufquillt und sich mit hexagonalen Graphitblättchen bedeckt. Durch Umwandlung des erhaltenen Graphits in Graphitsäure stellte er die Natur des Umwandlungsproduktes mit Sicherheit fest. G. Rose[4]) hat Diamant wohl zuerst einer einigermassen bestimmten Temperatur ausgesetzt, bei welcher eine Umwandlung in Graphit stattfindet. Einen in Kohle verpackten Diamanten erhitzte er 10 Minuten lang auf eine Temperatur, bei welcher Stabeisen schmilzt, also wohl auf 1500° und fand, dass sich auf dem Diamanten eine sehr dünne schwarze, abfärbende, schreibende Schicht gebildet hatte. Schliesslich hat vor kurzem Parsons[5]), welcher Diamant im Brennpunkt eines Kathodenstrahlbüschels erhitzte, beobachtet, wie der weissglühende Diamant bei 1890° (optisch bestimmt) sich in schwarze Kohle verwandelt.

Wir wissen also durch diese Versuche, dass der Diamant bei höherer Temperatur nicht stabil ist, sondern sich schnell in den bei hoher Temperatur absolut stabilen Graphit verwandelt, doch sind wir über die Temperatur des Beginns der Umwandlung nicht unterrichtet.

---

[1]) Schrötter, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **63** (1871).
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. Série, **20** (1847).
[3]) Compt. rend. **117**, 423 (1893).
[4]) Monatsber. der Akad. d. Wiss. in Berlin, S. 518 (1872).
[5]) Proc. Roy. Soc. **80 A**, 184 (1908).

Steigert man die Temperatur einer nicht stabilen Kristallart, so beginnt in einzelnen Punkten derselben die Umwandlung, welche sich mit einer bestimmten, mit steigender Temperatur wachsenden Geschwindigkeit verbreitet. Die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit kann in günstigen Fällen gemessen werden. Das spontane Umwandlungsvermögen, die Anzahl der Punkte, von denen aus die Umwandlung eintritt, ist ebenfalls eine Funktion der Temperatur, und zwar nimmt die Zahl dieser Punkte pro Volumen- und Zeiteinheit mit wachsender Temperatur zu. Hieraus ist ersichtlich, dass es eine scharfe Temperaturgrenze für den Beginn der Umwandlung nicht geben wird, denn sowohl die Zahl der Punkte als auch die Umwandlungsgeschwindigkeit ändern sich mit der Temperatur kontinuierlich und nicht sprungweise. Je länger man also die instabile Kristallart erhitzt, um so tiefer wird man die Temperatur des merkbaren Beginnes der Umwandlung finden.

Hiervon ausgehend interessierte uns die Frage, bei welcher Temperatur eine merkbare Umwandlung des Diamanten eben wahrgenommen werden könnte. Die Versuche begannen wir mit einer aus einer Amsterdamer Diamantschleiferei stammenden Probe von sogenanntem Diamantschleifpulver. Ein Teil davon wurde mittels des Kurzschlusskohlerohrofens in einem Probierrohr aus Kohle 5 Minuten lang auf 1830° (Wanner-Pyrometer) erhitzt. Das angebliche Diamantpulver war hierbei zu einem Regulus zusammengeschmolzen, der aus Schlacke und hexagonalen Graphitblättchen, welche grauen Strich gaben, bestand. Das Pulver dieses Regulus ritzte nicht mehr Glas. Nach Reinigung des angeblichen Diamantpulvers mit Flusssäure und Salzsäure wurde ein Rückstand von 18% erhalten, welcher, wie aus dem folgendem Versuch zu schliessen, ebenfalls noch kein reiner Diamant war. Beim Erhitzen auf 1870° während 5 Minuten im Kohleprobierrohr hatte sich wieder ein kleiner Regulus gebildet, auf dessen unterer Seite eine deutliche polygonale Zeichnung hervortrat. Die Graphitpolyeder waren hier von sehr kleinen glänzenden Körnchen umgeben. Auch dieses Pulver ritzte nicht mehr Glas und gab deutlicher als beim ersten Versuch grauen Strich.

Zu den folgenden Versuchen verwendeten wir Diamantsplitter aus Südafrika (Johannisburg) von ca. 2 mm Durchmesser. Im Kohlerohr 5 Minuten lang auf 1890° erhitzt, war die Oberfläche matt schwarz geworden. Vom Diamanten waren wahrscheinlich während der Abkühlung zwei Stückchen abgesprungen, denn die Bruchflächen waren nicht geschwärzt; die Umwandlung war also hier nur an der Oberfläche vor sich gegangen. Bedeutend weiter war die Umwandlung beim Erhitzen desselben Stückes während 25 Minuten auf 1900° vorgeschritten. Etwa

die Hälfte hatte sich als schwarze, weiche Partikel abgetrennt, die andre Hälfte war ziemlich unverändert, aber oberflächlich matt schwarz, und wie die mikroskopische Untersuchung ergab, von kleinen schwarzen Auswüchsen bedeckt. Beim Zerreiben der schwarzen, weichen Partikel stellte sich heraus, dass sie grauen Strich gaben und auf Jodmethylen schwammen, aber noch einige unter dem Mikroskop sichtbare Diamantpartikel enthielten.

Nach W. Luzi[1]) bläht sich ein Teil der natürlichen Graphite beim Erhitzen mit einer Mischung von $H_2SO_4 + HNO_3$ auf, bei einem andern Teil derselben ist diese Erscheinung nicht zu beobachten. Der aus Diamant gebildete Graphit blähte sich bei dieser Behandlung nicht auf. Bei 1900° tritt also schon in kurzer Zeit die Umwandlung des Diamanten in Graphit ein. Bei 1500° wurde ein wasserhelles Stück in



Fig. 1. (50fache Vergrösserung.)

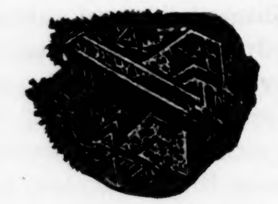


Fig. 2. (50fache Vergrösserung.)

5 Minuten äusserlich schwarz, ohne seinen Oberflächenglanz zu verlieren, und gab nur undeutlich grauen Strich. Eine Stunde lang auf 1500° erhitzt, schien die Umwandlung nicht erheblich weiter gegangen zu sein. Beim Erhitzen eines andern Stückes während 5 Minuten auf 1500° im Magnesiarohr schien die oberflächliche Veränderung noch etwas geringer zu sein und gab dieses Stück auch keinen grauen Strich mehr. Jedoch wurde beim Erhitzen während 40 Minuten auf 1700° im Magnesiarohr eine weitgehende Umwandlung des Diamanten konstatiert; der grösste Teil des Diamanten war in einzelne Graphitpartikel zerfallen.

Da bei den vorigen Versuchen die Atmosphäre, in welcher der Diamant erhitzt wurde, nicht frei von Sauerstoff war, so wurde, um den Abschluss von Luft und Kohlensäure zu bewirken, ein Stück Dia-

[1]) Ber. Ber. **25**, 216 (1892).

mant in einem der Verbindung $CaSiO_3$ entsprechenden Gemisch von Kalk und Sand im Kohlerohr eingebettet und 5 Minuten lang auf 1600° erhitzt. Nach dem Erhitzen fand sich im geschmolzenen $CaSiO_3$ das Diamantstück in unveränderter Form, doch äusserlich grau bis schwarz; es gab jetzt einen grauen Strich. Nach dem Zerschlagen im Diamantmörser wurde von der Bruchfläche eines Splitters bei 50facher Vergrösserung folgendes Bild gezeichnet (Fig. 1). Man sieht auf der Bruchfläche des Splitters Adern von Graphit durch den Diamanten sich ziehen, zwischen denen sich auch Brücken von Graphit gebildet haben. Die Zahl der Punkte, von denen die Umwandlung ausgegangen ist, ist auf beiden Seiten sehr verschieden gross; rechts haben wir zahlreiche Adern, links nur wenige. Dafür ist links eine grosse Partie umgewandelt, die Umwandlung also mit grösserer Geschwindigkeit vor sich gegangen.

Um den Diamanten längere Zeit bei 1200° zu halten, wurde ein Platinwiderstandsofen angewandt und der Diamantsplitter in einem glasierten Porzellanröhrchen von 2 mm innerem Durchmesser und etwa 1 cm Länge eingeschmolzen. Nachdem das Röhrchen 24 Stunden lang bei 1200° gehalten worden war, war der Diamant in mehrere kleinere Stücke zersprungen, deren Oberfläche matt schwarz erschien. Die Veränderung an der Oberfläche der Stücke ist in Fig. 2 wiedergegeben. Auf der natürlichen Oberfläche sowie auf Bruchflächen von Diamanten sieht man häufig Liniensysteme sowie Facetten, die als gleichschenklige, mitunter abgestumpfte Dreiecke hervortreten[1]). Diese dem Diamanten eigentümlichen Gebilde sind noch erhalten, doch sieht man auf der Oberfläche der Facetten, sowie auf der übrigen Grundmasse deutlich eine schwarze Körnung. Die Umwandlung ist also in diesem Falle von zahlreichen Punkten ausgegangen und zwischen den einzelnen Graphitkörnern sind noch Diamantadern erhalten.

Nach 48stündigem Erhitzen wurden drei weitere Porzellanröhrchen mit Diamantsplittern geöffnet, doch stellte sich heraus, dass der Diamant in diesen Röhrchen bis auf wenige, sehr kleine schwarze Graphitkörnchen verschwunden war. Wahrscheinlich waren die Zuschmelzstellen der Porzellanröhrchen nicht ganz dicht und daher die Diamanten verbrannt. Infolgedessen wurden zu den folgenden Versuchen zwei Diamantsplitter in Quarzröhrchen eingeschlossen. Das Gewicht des Diamanten betrug ca. 0·01 g, das Volumen des Luftraumes im Quarzröhrchen ca. $^1/_8$ ccm. Die so eingeschlossenen Diamanten waren bequem zu be-

[1]) Beim Verbrennen des Diamanten bilden sich auf seiner Oberfläche nach G. Rose (loc. cit.) 7 Ätzfiguren, deren Umrisse denen der Felder in Fig. 2 ganz ähnlich sind.

obachten. Nach 24stündigem Erhitzen auf 700° war keinerlei Veränderung an den beiden Diamanten wahrzunehmen. 24 Stunden lang auf 1000° erhitzt, war der eine Diamant vollkommen farblos geblieben, während im andern eine dünne, schwarze, sich ins Innere erstreckende Schicht entstanden war. Nach 48 Stunden war das erste Stück noch immer unverändert, während im zweiten die Veränderung nicht wesentlich vorgeschritten schien. Nach 96stündigem Erhitzen auf 1000° war der Befund derselbe. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die ersten Andeutungen einer Umwandlung des Diamanten in Graphit schon bei 1000° auftreten können, dass dieselben aber bei dieser Temperatur vom Zufall abhängen, weil die Zahl der Umwandlungspunkte dieser Temperatur noch ausserordentlich klein ist. Bei 1200° ist jedoch die Zahl der Punkte schon eine recht erhebliche geworden, so dass die Umwandlung hier im Verlaufe von 24 Stunden bereits ziemlich weit fortgeschritten ist.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Über die Anomalie der starken Elektrolyte und die Gültigkeitsgrenzen des Verdünnungsgesetzes.

Von

Rud. Wegscheider.

Die Arrheniussche Theorie der elektrolytischen Dissociation hat weite Gebiete der Chemie und Physik siegreich erobert. Um so störender wird es empfunden, dass die aus ihr gezogenen Folgerungen sich gerade auf einem Erscheinungsgebiet nicht völlig bestätigt haben, dessen Gesetze bei der Aufstellung der Theorie mit in erster Linie bestimmend waren. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, welches anfangs als notwendige Folgerung aus der Arrheniusschen Theorie und den thermodynamischen Gesetzen der verdünnten Lösungen betrachtet wurde, versagt bei starken Elektrolyten schon in hohen Verdünnungen, die sonst immer die Anwendung der Gesetze der verdünnten Lösungen gestatten.

Man kann auf verschiedenen Wegen versuchen, diese Schwierigkeit zu beseitigen. Diese Wege lassen sich in vier Gruppen teilen[1]). Es erscheint mir nützlich, sie scharf auseinander zu halten, wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, dass sie nebeneinander betreten werden müssen.

Bezeichnungen. Im folgenden bedeuten; μ molekulare Leitfähigkeit, μ_∞ molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, v Volumen, in welchem ein Mol des Elektrolyten gelöst ist, in Litern, α Dissociationsgrad, $k = \frac{\mu}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)v}$ Konstante des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes.

I. Das Massenwirkungsgesetz ist gültig, dagegen die Gleichung $\alpha = \mu/\mu_\infty$ und daher auch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ungültig. Mit andern Worten: Es wird angenommen,

[1]) Eine Übersicht über das Verhalten der Elektrolyte gegen das Massenwirkungsgesetz hat Katayama gegeben (Collection of papers contributed on the occasion of the celebration of Prof. J. Sakurai's jubilee, Tokyo, 1908, article 7). Die dort gegebene Einteilung bezieht sich nicht lediglich auf das Verhalten gegen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, sondern umfasst das Verhalten gegen das Massenwirkungsgesetz im allgemeinen, hält aber dafür die Möglichkeiten, die hinsichtlich der Abweichungen vom Verdünnungsgesetz bestehen, weniger auseinander.

dass in den elektrochemischen Vorstellungen über die Beschaffenheit der Elektrolytlösungen ein Fehler steckt.

Dass diese Annahme ausreicht, um die Anomalie der starken Elektrolyte völlig zu erklären, ist äusserst unwahrscheinlich. Denn die nach andern Methoden berechneten Dissociationsgrade stimmen vielfach innerhalb der (allerdings recht beträchtlichen) Versuchsfehler mit den aus der Leitfähigkeit berechneten überein[1]). Demgemäss geben auch Beobachtungen über Gefrierpunktserniedrigungen meist einen ähnlichen Gang der Dissociationskonstanten wie die Leitfähigkeitsbeobachtungen. Freilich gestattet die Grösse der möglichen Versuchsfehler keine sichere Berechnung der Dissociationskonstanten verdünnter Lösungen aus den Gefrierpunktserniedrigungen[2]). Auch ist die Übereinstimmung der auf verschiedenen Wegen berechneten α nicht durchweg vorhanden, so dass die Anwendbarkeit der in Rede stehenden Annahme auf einen Teil der Abweichungen vom Verdünnungsgesetze nicht als ausgeschlossen betrachtet werden kann[3]).

II. Das Massenwirkungsgesetz, die Gleichung $\alpha = \mu/\mu_\infty$ und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz sind gültig; die Werte von α sind aber infolge unrichtiger Wahl der μ_∞ falsch berechnet.

Da kleine Fehler der μ_∞ bei geringer Dissociation die k nicht stark beeinflussen, wohl aber bei weitgehender Dissociation, ist diese Annahme mit der Tatsache verträglich, dass das Verdünnungsgesetz nur bei starken Elektrolyten als ungültig erschien (wenigstens, wenn man sich auf verdünnte Lösungen beschränkt).

Die Bestimmung der μ_∞ beruht gegenwärtig auf der Extrapolation der Leitfähigkeit auf unendliche Verdünnung, welche naturgemäss mit einer nicht unerheblichen Unsicherheit behaftet ist[4]), und auf den Hittorfschen Überführzahlen, welche (insbesondere in grösserer Verdünnung) kaum genügend genau bestimmt werden können. Somit sind die μ_∞ keineswegs mit besonderer Sicherheit festgelegt. Daher können die α infolge der Fehler von μ_∞ merklich unrichtig sein.

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 316 (1901); Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Stuttgart, Enke, 1905 (Sammlung Ahrens, Bd. X), S. 20—33.

[2]) Vgl. Drucker, a. a. O. S. 7ff.

[3]) Vgl. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation, Stuttgart, Enke, 1903 (Sammlung Ahrens, Bd. VIII), S. 232.

[4]) Vgl. Drucker, a. a. O., S. 16. Die Unsicherheit der Extrapolation wird nach meiner Meinung von Drucker unterschätzt.

Überdies sind vor kurzem Noyes und Kato [1]) (wie schon früher, aber von andern Erwägungen ausgehend, Jahn [2]) zu der Ansicht gelangt, dass die Beweglichkeit des Wasserstoffions mit sinkender Konzentration abnimmt, und zwar nach Noyes und Kato gerade bei den grössten Verdünnungen (von $v = 200$ ab) besonders stark. Hierdurch würde es unter Zugrundelegung des Kohlrauschschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung notwendig werden, bei der Berechnung der α die $\mu\infty$ (mindestens bei Säuren) als Funktion der Konzentration einzuführen, was bisher nicht geschehen ist.

Diese Veränderlichkeit der Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions kann allerdings noch nicht als sichergestellt gelten. Noyes und Kato kommen zu ihrem Schluss durch die Bestimmung der Überführzahlen in Salzsäure und Salpetersäure zwischen $v = 20$ und $v = 500$, die (mit Ausnahme eines Wertes bei Salzsäure) einen deutlichen Gang zeigen, und einem Vergleich der hieraus berechneten Beweglichkeiten des $H^{\cdot}$ mit jenem Wert, der sich aus der von Goodwin und Haskell [3]) angenommenen Leitfähigkeit dieser Säuren bei unendlicher Verdünnung ergibt. Letzterer Wert leidet an der Unsicherheit der Extrapolation, die Überführzahlen an der Schwierigkeit der Bestimmung. Das zeigt sich insbesondere darin, dass die Überführzahl der Salzsäure in dem untersuchten Verdünnungsgebiet nach Noyes und Kato nur von 0·166 bis 0·171 ansteigt. Der Wert für die grösste Verdünnung ist aber das Mittel aus Bestimmungen an der Kathode, die 0·1735 gegeben haben (Einzelwerte zwischen 0·1716 und 0·1801), und aus Bestimmungen an der Anode, deren Mittelwert 0·1688 war (Einzelwerte zwischen 0·1670 und 0·1697). Bei dieser Sachlage kann nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Arbeiten von Löb und Nernst [4]), Bein [5]) und Jahn [6]) die Konstanz der Überführzahlen für HCl und $NaCl$ bis $v = 110$ (Jahn) oder 200 (Bein), für HNO_3 bis $v = 140$ (Jahn), für KCl bis $v = 100$ (Bein) oder 120 (Jahn), für $AgNO_3$ bis $v = 100$ (Löb und Nernst) wahrscheinlich gemacht haben.

III. Das Massenwirkungsgesetz ist gültig, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz aber ungültig, weil die in der Lösung eintretenden und zu Gleichgewichten führenden Reaktionen zum Teil andre sind als die bei Ableitung des Verdünnungsgesetzes angenommene einfache Spaltung eines binären monomolekularen Elektrolyten in seine zwei Ionen ohne Mitwirkung

---

[1]) Noyes, The electrical conductivity of aqueous solutions, Washington, Carnegie Institution, 1907, S. 326; vgl. dazu Drucker und Kršnjavi, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 742 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545 (1900); **35**, 8 (1900); vgl. dazu Sackur Z. f. Elektroch. **7**, 784 (1901) und die dort angegebene Literatur.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 630 (1905).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 956 (1888).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 49 (1898).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 679 (1901); **58**, 641 (1907).

des Lösungsmittels. Es sind diesbezüglich insbesondere Hydratation und Komplexbildung in Betracht gezogen worden[1]).

Die Komplexbildung macht das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ohne weiteres ungültig und führt unter bestimmten Annahmen zu der annähernd stimmenden empirischen Formel von van 't Hoff[2]).

Die Hydratation macht dagegen in verdünnter Lösung die Gleichung $\alpha^2/(1-\alpha) = kv$ nicht ungültig[3]). Da ferner in verdünnter Lösung die Mengen der hydratisierten und nicht hydratisierten Ionen, bzw. verschiedener Ionenhydrate in einem konstanten Verhältnis stehen müssen[4]), so bleibt die Gleichung $\alpha = \mu/\mu_\infty$ auch dann gültig, wenn die einzelnen Ionenhydrate verschiedene Beweglichkeit haben.

Es seien für ein Mol des gelösten binären monomolekularen Elektrolyten $\beta', \beta'', \ldots$ Mole verschieden hydratisierter Anionen mit den Beweglichkeiten $l_A', l_A'', \ldots$, ferner $\gamma', \gamma'', \ldots$ Mole verschieden hydratisierter Kationen mit den Beweglichkeiten $l_\varkappa', l_\varkappa'', \ldots$ vorhanden, wobei $\beta' + \beta'' + \ldots = \gamma' + \gamma'' + \ldots = \alpha$, ferner $\beta' = k_A'\alpha$, $\beta'' = k_A''\alpha, \ldots, \gamma' = k_\varkappa'\alpha$, $\gamma'' = k_\varkappa''\alpha, \ldots$. Dann ist

$$\mu = \beta' l'_A + \beta'' l_A'' + \ldots + \gamma' l_\varkappa' + \gamma'' l_\varkappa'' + \ldots$$
$$= \alpha(k_A' l_A' + k_A'' l_A'' + \ldots + k_\varkappa' l_\varkappa' + k_\varkappa'' l_\varkappa'' + \ldots) = \alpha\mu\infty,$$

wobei $\mu\infty$ eine von der Verdünnung unabhängige Konstante ist, falls die Beweg-ichkeiten von der Verdünnung unabhängig sind, und sich in der aus der Gleichung ersichtlichen Weise aus Ionenbeweglichkeiten und Gleichgewichtskonstanten zusammensetzt. Man sieht wohl, dass $\mu\infty$ sich aus zwei Gliedern zusammensetzt, die nur von der Natur des Anions, bzw. Kations abhängen. Eine so beschaffene Lösung befolgt also das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Somit kann in Lösungen, die so verdünnt sind, dass die wirksame Masse des Wassers als konstant betrachtet werden darf, nur die Komplexbildung, aber nicht die Hydratation zur Erklärung der Anomalie der starken Elektrolyte herangezogen werden. In konzentrierteren Lösungen kann dagegen auch die Hydratation von Einfluss sein.

Von der Bildung von Hydraten zu unterscheiden ist die Bildung einer sich mitbewegenden Wasserhülle um die Ionen infolge elektrostatischer Kräfte. Wenn eine solche Annahme sich überhaupt als zulässig erweist, und wenn insbesondere auch angenommen werden darf, dass die Grösse dieser Wasserhülle auch in grosser Verdünnung noch von der Konzentration abhängig ist und die Beweglichkeit der Ionen beeinflusst, so liefert sie eine Erklärung für eine etwaige Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Konzentration und gehört unter II.

---

[1]) Vgl. Abegg, a. a. O., S. 230; Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 221 (1902).

[2]) Morgan und Kanolt, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 366 (1904).

[3]) Morgan und Kanolt, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 366 (1904).

[4]) Vgl. Nernst, Theor. Chemie, 5. Aufl., Stuttgart, Enke, 1907 S. 464.

IV. Die für verdünnte Lösungen thermodynamisch abgeleiteten Formeln sind ungültig, weil sie unter der Annahme abgeleitet sind, dass die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekeln untereinander vernachlässigt werden dürfen. Diese Vernachlässigung kann in Elektrolytlösungen schon bei grossen Verdünnungen unzulässig werden. Man muss daher die thermodynamische Behandlung der dem Verdünnungsgesetze nicht gehorchenden Elektrolyten nach den für konzentrierte Lösungen giltigen Grundsätzen durchführen. Dieser Weg ist von Jahn, Nernst, van Laar u. a. beschritten worden.

In dieser Weise kann jedenfalls ein Anschluss an die Erfahrung erzielt werden, weil die Zahl der aus den Versuchen zu bestimmenden Konstanten wächst. Eine tiefere Einsicht in das Wesen der Erscheinungen kann aber nur durch die Deutung der so erhaltenen Konstanten gewonnen werden.

Die thermodynamische Behandlung kann durch die Überlegung vereinfacht werden, dass nicht alle Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekeln in Betracht zu ziehen sind, da ja die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz in verdünnten Lösungen nur bei Gegenwart von Ionen eintreten. Demgemäss kann man die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz als empirische Funktion des Ionengehaltes darstellen[1]) oder die viel eingeschränktere Annahme machen, dass die Abweichungen auf einer Veränderung der Beschaffenheit des Lösungsmittels durch die Ionen[2]) beruhen (Roloff, v. Steinwehr).

Auch die Vermutung von Noyes[3]), dass bei starken Elektrolyten die Ionisation nicht von der Massenwirkung abhänge, da die undissociierten Molekeln bei starken Elektrolyten von andrer Art seien als bei schwachen, die das Verdünnungsgesetz befolgen, ist hieher zu rechnen. Denn die Thermodynamik macht über die Art der Molekeln keine Annahme. Es kann also durch besondere Annahmen über die Natur der Molekeln der undissociierten starken Elektrolyte nichts an der theoretischen Forderung geändert werden, dass das Massenwirkungsgesetz gültig sein muss, solange die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekeln vernachlässigt werden können.

Gültigkeitsgrenzen des Verdünnungsgesetzes.

Vorderhand können jedenfalls die Annahmen II—IV zur Erklärung der Anomalien der starken Elektrolyte herangezogen werden, und auch die Annahme I kann nicht völlig von der Hand gewiesen werden. Zu einer Klärung der Frage kann u. a. auch die Untersuchung der Grenze

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 218 (1899).

[2]) Vgl. Drude und Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 79 (1894).

[3]) Noyes, a. a. O., S. 351.

der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes beitragen. Ist z. B. die Änderung der Ionenbeweglichkeit mit der Verdünnung ausschlaggebend und tritt diese Änderung nur bei $H^{\cdot}$ ein, so können nur Säuren Abweichungen zeigen, was bekanntlich den Tatsachen nicht entspricht.

Die herrschende Auffassung ist die, dass für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes die Natur des Elektrolyten, und zwar die Höhe seiner Dissociationskonstanten massgebend ist, derart dass Salze selbst bei den höchsten Verdünnungen abweichen, schwächere organische Säuren dagegen selbst bei ziemlich hoher Konzentration stimmen.

Wenn man aber bedenkt, dass die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in verdünnten Lösungen eben nur bei Elektrolyten auftritt, muss man es für wahrscheinlicher halten, dass die Anomalien der starken Elektrolyte in erster Linie vom Ionengehalt bestimmt werden; dabei kann es dahingestellt bleiben, ob die Wirkung der Ionen auf den chemischen Reaktionen beruht, die sie eingehen, oder auf ihrer Wirkung auf das Lösungsmittel, auf den undissociierten Anteil oder auf einander. Bei dieser Auffassung muss es als sachgemäss erscheinen, die Gültigkeitsgrenze des Verdünnungsgesetzes nicht nach den Dissociationskonstanten der Elektrolyte, sondern nach dem Ionengehalt der Lösungen abzustecken[1]).

Nimmt man an, dass die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz nur auf den elektrischen Ladungen der Ionen beruhen, welche naturgemäss eine besonders starke Wechselwirkung der Molekelarten bewirken können, so muss man es sogar für wahrscheinlich halten, dass die Abweichungen bei binären Elektrolyten nur von den Ionenkonzentrationen abhängen, also in Lösungen verschiedener Elektrolyte bei gleicher Ionenkonzentration gleich sind.

Im allgemeinen ist folgender Gang der k zu erwarten. Bei den verdünntesten Lösungen müssen sie konstant sein[2]), da die Wechselwirkung der gelösten Molekeln unmerklich wird. Bei grösseren Konzentrationen müssen sie mit der Konzentration steigen (sogenannte Anomalie der starken Elektrolyte), und zwar bis zu einem Maximum. Von dort müssen die k mit steigender Konzentration wieder zu einem kleineren Wert sinken (Anomalie der konzentrierten Lösungen).

---

[1]) Ansätze für eine derartige Betrachtung finden sich bei Rothmund und Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 851 (1903).

[2]) Es ist natürlich nicht absolute Konstanz gemeint, sondern nur Konstanz innerhalb der Versuchsfehler. Denn dieselben Ursachen, welche das Steigen der k bei grösserer Konzentration bewirken, müssen auch bei grösserer Verdünnung vorhanden sein (vgl. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 207 [1899]); nur ist ihre Wirkung geringer. Das Gebiet der konstanten k kann eventuell bei so grosser Verdünnung liegen, dass Beobachtungen nicht mehr möglich sind.

Dies geht daraus hervor, dass reine Substanzen sehr schlecht leiten und dass die Lösungen bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum der spez. Leitfähigkeit zeigen. Rechnet man mit dem Massenwirkungsgesetz und bezeichnet mit $\varkappa$ die spez. Leitfähigkeit, so ist:

$$\mu = 1000\,\varkappa v = \alpha \mu_\infty,\ \alpha = \frac{kv}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4}{kv}}\right),$$

daher: $$\varkappa = \frac{k\mu_\infty}{2000}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4}{kv}}\right).$$

Bei konstantem k muss dieser Ausdruck mit abnehmendem v stetig wachsen. Die kleinen $\varkappa$ bei kleinem v können daher nur durch Kleinerwerden der k bei sehr grosser Konzentration dargestellt werden.

Diesen Gang der k zeigt z. B. die von Swarts [1]) untersuchte Dichlorfluoressigsäure. Ich habe aus den dort angegebenen α die k berechnet. Unter $100\,\alpha$ ber. sind jene Werte von α angeführt, welche sich für $k = 0{\cdot}35$ ergeben, unter Δ die Differenz $100\,(\alpha - \alpha$ ber.).

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$100\,\alpha$	56·9	75·6	83·7	88·8	92·6	95·5	97·1	98·9	99	99·4
k	0·38	0·59	0·54	0·44	0·36	0·32	0·25	0·35	0·19	0·16
$100\,\alpha$ ber.	55·7	67·5	78·3	86·6	92·4	96·3	97·9	98·9	99·4	99·9
Δ	+ 1·2	+ 8·1	+ 5·4	+ 2·2	+ 0·2	— 0·8	— 0·8	0	— 0·4	— 0·5.

Man sieht, dass in den verdünnten Lösungen bis $v = 32$ das Verdünnungsgesetz gilt, da man mit konstantem k die α-Werte innerhalb der Versuchsfehler darstellen kann. Dass die berechneten k-Werte in diesem Bereich selbst stark schwanken und im ganzen einen Gang aufzuweisen scheinen, ist wegen des grossen Einflusses der Versuchsfehler und der Fehler in μ_∞ bei α-Werten in der Nähe von eins belanglos.

Von $v = 32$ bis $v = 4$ steigt die Konstante beträchtlich, von $v = 4$ bis $v = 2$ zeigt sie ein starkes Abfallen. Die Δ zeigen, dass diese Änderungen von k nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können.

Das gleiche Verhalten zeigen, wie aus den im folgenden gegebenen Angaben hervorgeht, Fluorchlorbromessigsäure und Chlordibromessigsäure. Die Maxima der k liegen ungefähr bei $v = 4$, bzw. 16.

Bei den starken anorganischen Elektrolyten tritt das Maximum der k bei grösseren Konzentrationen ein, und zwar für HCl bei ungefähr $v = 1$, für $NaCl$, KHO und $LiCl$ bei $v = {}^1/_2$; für KCl ist bei $v = {}^1/_3$ das Maximum noch nicht erreicht.

Die folgenden Zahlen sind mit Hilfe der im Buche von Kohlrausch-Holborn [2]) gegebenen berechnet. Für μ_∞ ist gesetzt: KCl 130·1, $NaCl$ 109, $LiCl$ 98·88, HCl 379·5, KHO 238·7.

---

[1]) Ich habe die Zahlen dem Rec. Trav. Chim. **25**, 247 (1906) entnommen. Drucker (a. a. O. S. 33) hat die Messungen mit einem andern μ_∞ berechnet und nimmt für $v = 8$ bis $v = 256$ Konstanz der k an. Indes geben auch seine Zahlen von $v = 8$ bis $v = 32$ Sinken der k, bei grösserer Verdünnung dagegen Steigen (für $v = 128$ $k = 0{\cdot}51$, für $v = 256$ $k = 1{\cdot}9$). Letzteres deutet darauf hin, dass Drucker μ_∞ zu klein gewählt hat.

[2]) Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, Teubner 1898, S. 159—160.

	v	2	1	$^1/_2$	$^1/_3$	$^1/_5$	$^1/_{10}$
k	*KCl*	—	2·33	3·52	4·30	—	—
	NaCl	1·07	1·47	1·74	1·67	1·26	—
	LiCl	0·90	1·13	1·24	1·16	0·86	0·15
	HCl	2·68	3·04	2·71	2·22	1·34	0·35
	KHO	1·95	2·59	2·78	2·53	1·76	—

Erreicht ein schwacher Elektrolyt jene Ionenkonzentration, welche für das Merklichwerden der bei starken Elektrolyten in verdünnter Lösung auftretenden Anomalie erforderlich ist, erst bei jenen Konzentrationen, bei denen das allgemeine Absteigen der k in den Vordergrund tritt, so kann diese Anomalie durch das Absteigen der k völlig verdeckt werden. D. h.: k wird in verdünnteren Lösungen konstant sein und in grösseren Konzentrationen mit steigendem v abnehmen, also nur die Anomalie der konzentrierten Lösungen zeigen.

Diese Erscheinung findet sich z. B. bei der Essigsäure. Mit den Zahlen von Kohlrausch[1]) ergibt sich:

v	1000	100	20	10	5	2	1	0·5	0·2	0·1
$\mu_{\text{gef.}}$	41	14·3	6·48	4·60	3·24	2·01	1·32	0·80	0·285	0·049
$10^5 k$	1·58	1·76	1·77	1·77	1·75	1·68	1·45	1·06	0·34	0·02
$\mu_{\text{ber.}}$	—	—	—	4·59	3·26	2·06	1·46	1·03	0·653	0·462

μ_∞ ist zu 347·7 gesetzt, die $\mu_{\text{ber.}}$ sind mit $10^5 k = 1·77$ erhalten.

Das Verdünnungsgesetz ist hier bis $v = 5$ gültig. Bei $v = 2$ ist eine ziemlich geringe, aber die Versuchsfehler doch wesentlich überschreitende, bei $v = 1$ eine starke Abweichung da, wie aus den $\mu_{\text{ber.}}$ hervorgeht.

Von den im folgenden zu besprechenden Säuren zeigen das gleiche Verhalten Thiodiglykolsäure (deutliche Abnahme des k bei $v = 4$ und darunter), α-Thiolaktylglykolsäure (von $v = 4$), α-Trithiodilaktylsäure (von $v = 8$), Sulfodiessigsäure (von $v = 2$) und β-Nitrophtalsäure ($v = 16$). Das gleiche gilt für die von Lovén[2]) untersuchten zwei α-Thiodilaktylsäuren (von $v = 8$) und die α-β-Thiodilaktylsäure (von $v = 4$).

Von diesen Gesichtspunkten aus habe ich versucht, die Verdünnungen und Ionenkonzentrationen festzulegen, bei denen die Konstanz der k in ein Steigen übergeht. Elektrolyte von der Art der Essigsäure scheiden dabei aus.

Es können ferner nur binäre (oder sich wie binäre verhaltende) Elektrolyte mit einwertigen Ionen in Betracht gezogen werden, da sonst durch stufenweise Dissociation oder Hydrolyse Verwicklungen eintreten. Nicht binäre Elektrolyte können jedenfalls mitbenutzt werden, wenn sie in einem bestimmten Konzentrationsbereich das Verdünnungsgesetz befolgen.

[1]) Entnommen aus Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, Teubner 1898, S. 160.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 552 554 (1894).

Die Ergebnisse sind im folgenden mitgeteilt. Die Ionenkonzentration ist durch $2\alpha/v$ gegeben. Die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes wurde, wenn nichts andres angegeben ist, aus den von den Verfassern für verschiedene Verdünnungen angegebenen k-Werten beurteilt.

Die so ermittelten Gültigkeitsgrenzen sind nicht besonders genau, teils wegen der Fehler in den Messungen, teils, weil von einer Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes im strengsten Sinne nur im Idealfall der unendlich verdünnten Lösungen gesprochen werden kann.

Eine praktische Grenze kann also nur dadurch streng definiert werden, dass man eine bestimmte Grösse der Abweichungen festlegt, bei deren Überschreitung erst von Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes zu sprechen wäre. Die Einführung einer derartigen genauen Definition würde aber einen Mehraufwand von rechnerischer Arbeit bedingen, der vorerst nicht im richtigen Verhältnis zu der hierdurch möglichen Verbesserung der Ergebnisse stehen würde.

1. Organische Säuren.

Im folgenden sind angegeben die Verdünnungen und Ionenkonzentrationen, bei denen das Verdünnungsgesetz (V.-G.) noch gültig oder derart ungültig ist, dass die k mit v steigen, ferner der Name des Beobachters.

Stoff	V.-G. gültig		V.-G. ungültig		Beobachter
	v	$2\alpha/v$	v	$2\alpha/v$	
	Einbasische Säuren.				
Ameisensäure	8	0·010	—	—	*Ostwald*[1])
Chloressigsäure	16	0·018	—	—	„
Dichloressigsäure	32	0·044	—	—	„
„	104	0·017	52	0·030	*Drucker*[2])
Trichloressigsäure	64	0·029	32	0·056	*Ostwald*[1])
„	120	0·016	60	0·032	*Drucker*[2])
Cyanessigsäure	16	0·027	—	—	*Ostwald*[1])
Bromessigsäure	6·4	0·029	—	—	*Drucker*[2])
Tribromessigsäure	128	0·015	64	0·029	*Swarts*[3])
Fluoressigsäure	8	0·031	4	0·046[4])	„ [5])
Fluordichloressigsäure[6])	32	0·058	16	0·111	„ [7])
Fluorchlorbromessigsäure	128	0·015	64	0·029	„ [8])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3** (1889). Ein Verzeichnis mit Angabe der Seitenzahlen der einzelnen Säuren findet sich dort auf S. 418.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 566 (1904). Die Bromessigsäure scheint bei höherer Konzentration die Anomalie der konzentrierten Lösungen aufzuweisen.

[3]) Chem. Zentralblatt 1898, II 703.

[4]) Abweichung gering.

[5]) Bull. de l'Acad. r. de Belgique [3] **31**, 681 (1896).

[6]) Eine Berechnung der Versuche ist im vorstehenden gegeben.

[7]) Rec. Trav. Chim. **25**, 246, 247 (1906).

[8]) Mémoires cour. et autres mém. publ. par l'ac. r. de Belgique, collection en 8°, **54**, (1896).

Stoff	V.-G. gültig		V.-G. ungültig		Beobachter
	v	$2\alpha / v$	v	$2\alpha / v$	
Fluordibromessigsäure	64	0·030	32	0·059	*Swarts*[1]
Difluoressigsäure	32	0·044	16	0·074?	„ [2]
Difluorchloressigsäure	32	0·058	16	0·112	„ [3]
Chlordibromessigsäure	128	0·015	64	0·029	„ [4]
$\alpha\alpha$-Dibrompropionsäure	64	0·023?	32	0·039	*Walden*[5]
$\alpha\beta$-Dibrompropionsäure	64	0·019?	32	0·023?	„
Trichlormilchsäure	32	0·020	—	—	*Ostwald*[6]
α-Chlorkrotonsäure	16	0·013	—	—	„
α-Chlor-*i*-krotonsäure	16	0·018	—	—	„
Glyoxylsäure	16	0·010	—	—	„ [7]
Brenzschleimsäure	16	0·013	—	—	„
Oxaminsäure	64	0·016	32	0·025	„
Oxanilsäure	32	0·029	—	—	„
o-Chloroxanilsäure	32	0·034	—	—	„
Phenylpropiolsäure	60	0·015	—	—	„
o-Chlor-*p*-Nitrobenzoesäure	32·1	0·027	—	—	*Bethmann*[8]
β-Nitrophtal-β-methylestersäure	63·9	0·020	—	—	*Wegscheider*[10]
Nitroterephtal-β-methylestersäure	64·0	0·021	—	—	„
s-Tribrombenzoesäure	128·6	0·013	—	—	„
Thiacetsäure	16	0·010	—	—	*Ostwald*[7]
o-Toluidinsulfosäure	16	0·015	—	—	„
Mehrbasische Säuren.					
Oxalsäure	64	0·026	32	0·046	*Ostwald*[7]
Malonsäure	16	0·019	—	—	„
Methylmalonsäure	16	0·014	—	—	„
Dimethylmalonsäure	16	0·013	—	—	„
Methyläthylmalonsäure	11·3	0·023	—	—	*Bethmann*[8]
Äthylmalonsäure	16	0·017	—	—	*Ostwald*[7]
Diäthylmalonsäure	32	0·024	—	—	*Walden*[9]
Propylmalonsäure	15·9	0·016	—	—	*Bethmann*[8]
i-Propylmalonsäure	14·3	0·018	—	—	„
Diallylmalonsäure	32	0·024	—	—	*Walden*[9]
Benzyläthylmalonsäure	32	0·031	—	—	„
Chlormalonsäure	32	0·041	—	—	„

[1]) S. Fussnote 3 auf voriger Seite.

[2]) Bull. Ac. r. de Belgique 624 (1903).

[3]) S. Fussnote 7 auf voriger Seite.

[4]) S. Fussnote 8 auf voriger Seite.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10,** 638 (1892).

[6]) S. Fussnote 1 auf voriger Seite.

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3,** 418 (1889).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5,** 385ff. (1900).

[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8,** 448ff. (1891).

[10]) Monatshefte f. Chemie **27,** 320ff. (1902).

Stoff	V.-G. gültig		ungültig		Beobachter
	v	$2\alpha/v$	v	$2\alpha/v$	
Chlorbernsteinsäure	32	0·016	—	—	*Walden*[1])
Brombernsteinsäure	32	0·016	—	—	"
H-Äthylbrombernsteinsäure	32	0·022	—	—	"
N-Äthylbrombernsteinsäure	32	0·019	—	—	"
β-γ-Dicarboxy-γ-valerolakton	32	0·023?	—	—	" [2])
α-β-Dimethyl-Äthenyltricarbonsäure	32	0·021	—	—	"
Benzyl-Äthenyltricarbonsäure	32	0·039	—	—	"
Äthylmethyl-Carboxyglutarsäure	32	0·026	—	—	"
Propylmethyl-Carboxyglutarsäure	32	0·027	—	—	"
Trimethylentricarbonsäure	32	0·026	—	—	"
Rechtsweinsäure	8	0·021	—	—	" [1])
Maleinsäure	64	0·018	32	0·029	*Ostwald*[3])
"	63	0·019	31·6	0·031	*Drucker*[8])
Thiodiglykolsäure	8	0·015	—	—	*Lovén*[4])
α-Thiolaktylglykolsäure	8	0·015	—	—	"
α-Trithiodilaktylsäure	16	0·013	—	—	"
Sulfodiessigsäure	4	0·101?	—	—	"
β-Sulfopropionessigsäure	16	0·031	8	0·047	"
3·6-Dichlorphtalsäure	32	0·040	—	—	*Wegscheider*[5])
4-Oxyphtalsäure	16	0·016	—	—	"
α-Nitrophtalsäure	16	0·044	—	—	*Ostwald*[3])
β- Nitrophtalsäure	32	0·022	—	—	"
Nitroterephtalsäure	26·5	0·045	—	—	*Wegscheider*[5])
Nitrohemipinsäure	32	0·034	—	—	*Süss*[6])
α-Oxykamphoronsäure	64	0·011	—	—	*Ostwald*[3])
β-Oxykamphoronsäure	64	0·015	—	—	"
Dibromgallussäure[7])	32	0·029	—	—	"

Zu den einzelnen Säuren ist folgendes zu bemerken:

Dichloressigsäure. Von $v = 512$ an steigt bei Ostwald die Konstante stark (für $v = 256$, 512, 1024 ist $100\,k = 5{\cdot}2$, 7·8, 32), wahrscheinlich infolge Zersetzung oder fehlerhaftem μ_∞. Da aber bis $v = 256$ k gut konstant ist, ist kaum zu befürchten, dass bei grösserer Konzentration ein etwaiges Fallen der k durch Überlagerung des in grosser Verdünnung hervortretenden Steigens verwischt worden wäre.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 448ff. (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 563ff. (1892).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 418 (1889).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 550ff. (1894).

[5]) Monatshefte f. Chemie **23**, 320ff. (1902).

[6]) Monatshefte f. Chemie **26**, 1333 (1905).

[7]) Diese Säure ist unter den zweibasischen Säuren aufgeführt, weil von $v = 512$ ab die Konstante steigt. Hierdurch wird wahrscheinlich, dass ein phenolisches Hydroxyl erhebliche saure Eigenschaften hat.

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 567 (1904).

Trichloressigsäure. Die Werte der Konstante sind nach den Messungen von Ostwald:

v	32	64	128	256	512	1024
$100\,k$	26	19	15	12	16	16

Für $v = 64$, $k = 0{\cdot}16$, $\mu_\infty = 358$ berechnet sich $\mu = 330$; gef. 332·8.

Tribromessigsäure. Ich habe $\mu_\infty = 350$ (S. E.) angenommen. Hiermit sind die folgenden α und k berechnet. Swarts gibt $\mu_\infty = 357{\cdot}9$; hiermit erhält man die ebenfalls im folgenden aufgeführten k', welche durchweg fallen. Ein noch stärkeres Fallen würde der aus der Leitfähigkeit des Na-Salzes unter Berücksichtigung der Versuchstemperatur 25·2° folgende Wert $\mu_\infty = 361{\cdot}1$ geben.

v	8	16	32	64	128	256	512	1024
α	0·831	0·894	0·918	0·934	0·954	0·973	0·987	1·000
k	0·51	0·47	0·32	0·21	0·15	0·18	0·15	∞
k'	0·44	0·39	0·24	0·15	0·10	0·072	0·054	0·042

Fluorchlorbromessigsäure. k' ist mit dem von Swarts angegebenen Wert $\mu_\infty = 351{\cdot}6$ (S. E.), k und α mit $\mu_\infty = 354$ gerechnet.

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$100\,k'$	42	58	52	38	23	22	16	18	28	—
$100\,k$	41	56	50	36	22	19	14	14	14	11
α	0·583	0·749	0·828	0·868	0·887	0·930	0·950	0·974	0·987	0·991

Fluordibromessigsäure. Die Berechnung der k mit dem von Swarts angegebenen Wert $\mu_\infty = 360{\cdot}1$ (S. E.) und die Rückrechnung der μ mit $\mu_\infty = 360{\cdot}1$, $k = 0{\cdot}39$ ergibt folgendes, wobei $\Delta = \mu_{\text{gef.}} - \mu_{\text{ber.}}$:

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$\mu_{\text{gef.}}$	302·2	318·9	330·9	338·1	346·9	351·7	355	358·3	359·8
k	1·09	0·86	0·65	0·45	0·40	0·32	0·27	0·387	1·19
$\mu_{\text{ber.}}$	—	—	310·3	334·8	346·1	353·2	356·6	—	—
Δ	—	—	+ 20·6	+ 3·3	+ 0·8	— 1·5	— 1·6	—	—

Difluoressigsäure unterscheidet sich so auffällig von andern verwandten Säuren, dass es nicht ohne Interesse ist, die von Swarts (bzw. ab $v = 256$ von mir) mit $\mu_\infty = 395$ (Ohm) berechneten Konstanten k herzusetzen:

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	149·4	191·7	238·0	283·7	323·2	357·1	378·9	389·5	394·5
$100\,k$	5·74	5·74	5·72	5·71	5·73	6·65	8·8	12·6	48·6
$100\,k'$	5·5	5·4	5·3	5·2	5·1	5·4	5·8	5·4	4·3
$\mu_{\text{ber.}}$	145·5	188·0	235·2	282·1	323·5	355·1	376·1	388·6	395·5
Δ	+ 3·9	+ 3·7	+ 2·8	+ 1·6	— 0·3	+ 2.0	+ 2·8	+ 0.9	— 1·0

Unter k' finden sich die mit $\mu_\infty = 403$ berechneten Konstanten. Das starke Ansteigen der k in grosser Verdünnung entfällt bei dieser Berechnung. Aber die Anomalie der starken Elektrolyte kommt auch bei der letzteren Berechnung nur wenig zum Vorschein (etwa von $v = 16$ ab). Vielleicht wird sie durch die Anomalie der konzentrierten Lösungen kompensiert.

Difluorchloressigsäure. Die an der angegebenen Stelle mitgeteilten μ stimmen nicht mit den α. Wahrscheinlich beziehen sich die μ nicht auf $v = 16$ bis 256, sondern auf 32—512. Unter dieser Voraussetzung findet man:

v	16	32	64	128	256	512
k	0·47	0·39	0·39	0·38	0·30	0·22

Das Sinken der k am Schluss ist belanglos, da für $v = 128$ schon $\alpha = 0·9855$ ist.

Chlordibromessigsäure. Die k-Werte sind mit $\mu_\infty = 353·8$ (S. E.) gerechnet, die $\mu_{ber.}$ mit demselben Wert und mit $k = 0·1$. Δ ist $\mu_{gef.} - \mu_{ber.}$:

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$\mu_{gef.}$	174	217·8	276·8	307·4	318·6	328·7	334	339	344.2	351
$100\,k$	23·8	24·7	34·9	37·5	25·6	20·3	12·7	8·8	7·1	13·8
$\mu_{ber.}$	—	—	—	—	—	311·1	329·8	340·9	347·1	350·4
Δ	—	—	—	—	—	+ 17·6	+ 4·2	— 1·9	— 2·9	+ 0·6

Die Rückrechnung der μ mit einem ziemlich willkürlich gewählten Konstantenwert zeigt, dass von $v = 128$ ab das Verdünnungsgesetz genügend annähernd erfüllt ist.

Trichlormilchsäure. k zeigt von $v = 32$ bis 256 ein leichtes Sinken. Die Rückrechnung des μ für $v = 32$ gibt aber 113·3 statt des gefundenen 115·1, so dass jedenfalls keine erhebliche Abweichung vom Massenwirkungsgesetz vorliegt.

Oxaminsäure. Die Rückrechnung für $v = 32$ gibt $\mu = 143·0$ (gef. 146·4); es liegt also zweifellos eine, wenn auch geringe Abweichung vom Verdünnungsgesetze vor. μ_∞ muss a. a. O. heissen 363 (statt 352).

β-Nitrophtal-β-methylestersäure. Die Rückrechnung ergibt für $v =$ 63·9 und 512 $\mu = 233·2$ und 338 (gef. 236·2 und 336·3).

Oxalsäure. Für $\mu_{ber.}$ ist $k = 0·057$, $\mu_\infty = 365$ angenommen.

v	32	64	128	256
$\mu_{gef.}$	267	299	324	346
$100\,k$	6·2	5·8	5·6	6·6
$\mu_{ber.}$	262	298	326	—
Δ	+ 5	+ 1	— 2	—

Maleinsäure. Die Rückrechnung der Ostwaldschen Zahlen ergibt:

v	$\mu_{ber.}$	$\mu_{gef.}$	Δ
32	161·7	168	+ 6
64	203·1	205	+ 2

Thiodiglykolsäure. Unterhalb $v = 8$ weicht die Säure vom Verdünnungsgesetz ab, aber sie zeigt nicht die Anomalie der starken Elektrolyte, sondern die der konzentrierten Lösungen.

v	2	4	8
$\mu_{gef.}$	9·98	14·82	21·47
$\mu_{ber.}$	11·04	15·51	21·74
Δ	— 1·06	— 0·69	— 0·27

α-Thiolaktylglykolsäure, α-Trithiodilaktylsäure und Sulfodiessigsäure verhalten sich ebenso. Dass bei der letztgenannten Säure ebenso wie bei der Difluoressigsäure das Verdünnungsgesetz bis zu ungewöhnlich hohen Ionenkonzentrationen gilt (für $v = 4$ $\mu_{gef.}$ 72·06, berechnet mit $k = 0·013$ 72·85), wird wohl auch auf Kompensation der Anomalie der starken Elektrolyte durch die der konzentrierten Lösungen oder wahrscheinlicher auf dem Steigen der Konstanten mit der Verdünnung infolge der zweiten Dissociationsstufe beruhen.

α-Sulfodipropionsäure, die ebenfalls von Lovén untersucht worden ist,

gestattet keinen sichern Schluss auf eine Gültigkeitsgrenze des Verdünnungsgesetzes, da die Konstanten fortwährend und unregelmässig steigen. Nur für $v = 8$ und 16 sind sie gleich. Bei dieser Säure lagert sich wahrscheinlich über die beiden Anomalien der binären Elektrolyte noch die schon in verhältnismässig hohen Konzentrationen einsetzende Dissociation der zweiten Stufe. Ähnliches gilt wohl auch für α-Sulfopropionessigsäure.

β-Nitrophtalsäure zeigt bei $v = 16$ die Anomalie konzentrierter Lösungen ($\mu_{gef.} = 90.7$, ber. 94.3).

Die Tabelle zeigt zunächst, dass eine erhebliche Anzahl von organischen Säuren (16) bekannt ist, bei denen die Konstanz des k bei grösseren Konzentrationen aufhört, um der Anomalie der starken Elektrolyte Platz zu machen. Es ist kein Zweifel, dass ihre Zahl sich wesentlich vermehren würde, wenn mehr Beobachtungen über konzentriertere Lösungen ($v = 1$ bis 16) vorliegen würden.

Unter diesen Säuren finden sich Säuren von sehr verschiedener Stärke. Während bei der Fluordichloressigsäure, Fluordibromessigsäure und Difluorchloressigsäure $100\,k$ von der Grössenordnung 40 ist, hat es bei der Oxaminsäure den Wert 0·80, bei der β-Sulfopropionessigsäure 0·51 und bei der Fluoressigsäure den Wert 0·217.

Der Eintritt der Anomalie der starken Elektrolyte findet bei sehr verschiedenen Konzentrationen statt. So befolgen bei $v = 8$ Ameisensäure, Fluoressigsäure, Rechtsweinsäure, Thiodiglykolsäure und α-Thiolaktylglykolsäure (Bromessigsäure bei $v = 6.4$) noch das Verdünnungsgesetz, während es bei Tribromessigsäure, Fluorchlorbromessigsäure und Chlordibromessigsäure schon bei $v = 64$ ungültig wird.

Dagegen zeigt sich, dass der Eintritt der Anomalie der starken Elektrolyte mit den Ionenkonzentrationen im Zusammenhang steht. Von den 69 Säuren der Tabelle zeigt nur eine (Sulfodiessigsäure) noch Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes bei $2\alpha/v = 0.1$. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass in diesem Fall die Anomalie der starken Elektrolyte vielleicht durch die Anomalie der konzentrierten Lösungen oder wahrscheinlicher durch andre Störungen verwischt sein kann. Sieht man von dieser Säure ab, so findet sich die höchste mit der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes verträgliche Ionenkonzentration ($2\alpha/v = 0.058$) bei der Fluordichloressigsäure und Difluorchloressigsäure. Die kleinste Ionenkonzentration, bei der sich das Verdünnungsgesetz als ungültig erweist, findet sich bei dem etwas zweifelhaften Fall der α-β-Dibrompropionsäure ($2\alpha/v = 0.023$), die nächst höhere bei der Oxaminsäure ($2\alpha/v = 0.025$), wobei die Abweichung nur 2·3% der Leitfähigkeit beträgt, die nächsthöheren bei Tribromessigsäure, Fluorchlorbromessigsäure, Chlordibromessigsäure und Malonsäure ($2\alpha/v = 0.029$).

Man kann somit sagen: **Bei den organischen Säuren ist das Verdünnungsgesetz bis zu einer Ionenkonzentration von ungefähr 0·03 Mol/Liter annähernd gültig**, soweit nicht die Anomalie der konzentrierten Lösungen schon früher ein Absinken der Konstanten mit steigender Konzentration bewirkt (wie dies z. B. bei Essigsäure von $v = 2$, $2\alpha/v = 0{\cdot}006$ ab der Fall ist). **Oberhalb dieser oder einer wenig höheren (bis 0·06) Ionenkonzentration tritt in der Regel die Anomalie der starken Elektrolyte auf.**

Ob die Ursachen, welche die Anomalie der starken Elektrolyte hervorrufen, oberhalb der Ionenkonzentration 0·03 bei keiner Säure vernachlässigt werden dürfen, oder ob die Ionenkonzentration, bei der sie merkliche Wirkungen hervorbringen, für verschiedene Säuren verschieden hoch (zwischen 0·03 und 0·1) liegt, lässt sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht entscheiden. Die Zahlen scheinen zunächst für die zweite Annahme zu sprechen.

Man muss aber bedenken, dass die Versuchsfehler und die zufällige Lage der untersuchten Verdünnungen sehr wohl die in Wirklichkeit gleichen Grenzen des Verdünnungsgesetzes bei verschiedenen Säuren verschieden erscheinen lassen können. Dagegen können diese Umstände bei einem immerhin ziemlich umfangreichen Versuchsmaterial jedenfalls nicht die Wirkung haben, tatsächlich vorhandene Unterschiede zu verwischen.

Ferner kommt die Möglichkeit einer Überlagerung der Anomalie der konzentrierten Lösungen in Betracht. Diese Anomalie kann nicht bloss (wie bei der Essigsäure) das Kenntlichwerden der Anomalie der starken Elektrolyte ganz verhindern, sondern sie kann auch beim Auftreten dieser Anomalie eine scheinbare Erweiterung des Gültigkeitsgebietes des Verdünnungsgesetzes bewirken. Hierfür scheinen auch die Versuche selbst zu sprechen. Ordnet man die Ionenkonzentrationen, bei denen die Anomalie der starken Elektrolyte zuerst auftritt, nach den zugehörigen Verdünnungen, so entsteht folgende Tabelle:

$v =$	$2\alpha/v =$
64	0·029, 0·029, 0·029,
52—60	0·030, 0·032,
32	0·056, 0·059, 0·039, 0·023?, 0·025, 0·046, 0·029,
16	0·111, 0·112, 0·074?,
8	0·047,
4	0·046.

Man sieht, dass die hohen Werte von $2\alpha/v$ ganz überwiegend in den konzentrierteren Lösungen beobachtet worden sind, wo der Einfluss der Anomalie der konzentrierten Lösungen stärker sein muss.

Somit ist es wohl möglich, dass die Ionenkonzentration 0·03 bei allen organischen Säuren die Grenze für das Hervortreten jener Einflüsse bildet, die die Anomalie der starken Elektrolyte erzeugen, wenn sie nicht durch die Anomalie der konzentrierten Lösungen kompensiert werden.

Dieselbe Grenze gilt auch wahrscheinlich für die starken Sulfosäuren. Nach Versuchen, die Herr Dr. Paul Lux in meinem Labora-

torium an der β-Naphtalinsulfosäure ausgeführt hat und deren Berechnung noch nicht beendet ist, folgt, dass diese Säure bei der Ionenkonzentration 0·012 das Verdünnungsgesetz noch recht genau befolgt, und dass beim Ionengehalt 0·019 die Abweichung der gefundenen von der nach dem Verdünnungsgesetz berechneten Leitfähigkeit erst 0·67 % beträgt.

Man findet allerdings unter den organischen Säuren viele, bei denen mit steigender Verdünnung sinkende k auch bei kleineren Ionenkonzentrationen als 0·03 gefunden worden sind. Es liegt aber keine Veranlassung vor, in diesen Fällen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz anzunehmen. Hierher gehören z. B. (unter Beschränkung auf stärkere Säuren) aus Ostwalds Beobachtungsmaterial β-Resorzylsäure, Trichlorbuttersäure, aus dem Bethmannschen *mm*-Dinitrobenzoesäure, *p*-Chlor-*o*-nitrobenzoesäure usw. In den genannten Fällen wird wohl Unreinheit des Präparates, wodurch bekanntlich ein Gang der Konstanten hervorgerufen werden kann[1], oder ein Fehler des μ_∞ anzunehmen sein. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei amphoteren Elektrolyten, z. B. bei den Dibromaminobenzolsulfosäuren, bei Oxalursäure (Ostwald) und bei verschiedenen von Ebersbach[2]) untersuchten Säuren. Der Gang der Konstanten bei amphoteren Elektrolyten hat auf Grund der Ansätze von Bredig[3]) durch Walker[4]) seine vollständige Aufklärung gefunden. Endlich kann (z. B. bei den α-Ketonsäuren) der Gang der Konstanten durch Zersetzung im Leitfähigkeitsgefäss hervorgerufen werden[5]).

2. Organische Basen und Ammoniak.

Für Amine reicht die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes wahrscheinlich ebenso weit, wie für organische Säuren. Die Messungen von Bredig[6]) haben die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei $v = 8$ für folgende Ionenkonzentrationen erwiesen: Koniin 0·034, Piperidin 0·027, Diäthylamin 0·024, Dipropylamin 0·021, Dimethylamin 0·019, Triäthylamin 0·017, Äthylamin und *i*-Propylamin 0·016, *n*-Propylamin 0·015. Messungen von konzentrierteren Lösungen liegen leider nicht vor. Es kann daher nicht gesagt werden, ob der Gültigkeitsbereich des Verdünnungsgesetzes grösser ist, als bei Säuren, oder ob für Säuren und Basen dieselbe Grenze gilt.

Die Messungen an Ammoniumbasen sind zu lückenhaft, als dass sie zur Festlegung einer Gültigkeitsgrenze verwertet werden könnten.

---

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 173 (1889); Wakeman, ebendort **15**, 159 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 608 (1893).

[3]) Z. f. Elektroch. **6**, 34 (1899).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 82 (1904).

[5]) Vgl. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 173 (1889); Süss, Monatshefte f. Chemie **26**, 1340 (1905).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 294 (1894).

Ammoniak befolgt nach Bredig bei $v = 8\,(2\alpha/v = 0{\cdot}0034)$ das Verdünnungsgesetz. Messungen von Ostwald[1]) weichen davon ab und geben von $v = 2$ bis $v = 1024$ steigende k. Messungen von Kohlrausch[2]) an konzentrierten Lösungen zeigen mit $\mu_\infty = 238$ von $v = 16{\cdot}9$ bis $v = 0{\cdot}06$ die Anomalie der konzentrierten Lösungen.

3. Anorganische Säuren.

Die Phosphorsäure kann in nicht allzu verdünnten Lösungen jedenfalls als binärer Elektrolyt betrachtet werden. Denn die Konstanten der zweiten und dritten Dissociationsstufe sind sehr klein, wie aus dem Verhalten der Säure beim Titrieren hervorgeht.

Eine Berechnung ihrer Leitfähigkeit auf Grund des Verdünnungsgesetzes haben Rothmund und Drucker[3]) gegeben. Aus ihr geht hervor, dass mit passend gewähltem μ_∞ das Verdünnungsgesetz bis $v = 32\,(2\alpha/v = 0{\cdot}026)$ gilt, während bei $v = 16\,(2\alpha/v = 0{\cdot}041)$ die Anomalie der starken Elektrolyte hervortritt.

Bei der Arsensäure findet Luther[4]) Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes bis $v = 8$, $2\alpha/v = 0{\cdot}048$. Die k zeigen aber einen regelmässigen Gang.

Rothmund und Drucker[5]) haben auch Berechnungen für Bromsäure, Jodsäure und Überjodsäure gegeben.

Die Bromsäure gab bei $v = 64$, $2\alpha/v = 0{\cdot}029$ noch Übereinstimmung mit dem Verdünnungsgesetze, dagegen bei $v = 32$, $2\alpha/v = 0{\cdot}057$ die Anomalie der starken Elektrolyte.

Bei der Jodsäure nehmen sie annähernde Konstanz des k bis $v = 16\,(2\alpha/v = 0{\cdot}10)$ an. Doch machen ihre Zahlen es wahrscheinlicher, dass bei dieser Konzentration noch die Anomalie der starken Elektrolyte vorliegt und erst bei $v = 32$, $2\alpha/v = 0{\cdot}054$ die ungefähre Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes beginnt. Die Konstante fällt nämlich von $v = 16$ bis $v = 32$ von $0{\cdot}194$ auf $0{\cdot}173$.

Die Überjodsäure haben Rothmund und Drucker mit $\mu_\infty =$ 396 und 410 berechnet. Mit ersterem Wert erhalten sie die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes zwischen $v = 8\,(2\alpha/v = 0{\cdot}09)$ und 128, bei grösserer Verdünnung jedoch Ansteigen der k-Werte. Es ist daher möglich, dass $\mu_\infty = 396$ zu niedrig ist. Die Berechnung mit

[1]) Entnommen aus Kohlrausch-Holborn, S. 167.
[2]) Ebendort S. 158.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 850 (1903).
[4]) Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 296 (1907).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 849, 850 (1903).

$\mu_\infty = 410$ lieferte gut konstante k zwischen $v = 128\,(2\alpha/v = 0{\cdot}012)$ und 512. Es ist daher nicht unmöglich, dass ein dazwischen liegender Wert von μ_∞ am sachgemässesten ist, und dass die Überjodsäure sich ebenso verhält wie die organischen Säuren.

Die Salzsäure befolgt nach Bogdan[1]) bis $v = 77\,(2\alpha/v = 0{\cdot}026$ das Verdünnungsgesetz. Erst bei $v = 39\,(2\alpha/v = 0{\cdot}051)$ tritt die Anomalie der starken Elektrolyte beträchtlich hervor. Ähnliche Ergebnisse hat ihm auch die Salpetersäure geliefert. Ich kann diesbezüglich das von Kohlrausch[2]) erhobene Bedenken nicht teilen. Denn die Gültigkeit einer auf theoretischer Grundlage ruhenden Formel, die für verdünnte Lösungen annähernd zutreffen soll, in konzentrierterer Lösung aber versagen darf, kann nicht dadurch widerlegt werden, dass es eine empirische Interpolationsformel gibt, welche ein weiteres Gebiet darstellt. Wohl aber ist gegen die Messungen Bogdans einzuwenden, dass sie von den ziemlich gut übereinstimmenden Messungen von Kohlrausch[3]), sowie Goodwin und Haskell[4]) stark abweichen. Es ist indes sehr bemerkenswert, dass auch die Zahlen von Kohlrausch bis $v = 100\,(2\alpha/v = 0{\cdot}02)$ mit dem Verdünnungsgesetze in annähernde Übereinstimmung gebracht werden können. Berechnet man aus den Zahlen für $v = 500$ und $v = 100$ μ_∞ und k, so erhält man $\mu_\infty = 378$, $k = 0{\cdot}452$. Mit diesen Zahlen berechnet sich für $v = 1000$ $\mu = 377{\cdot}15$ (gef. 377), für $v = 200$ $\mu = 373{\cdot}9$ (gef. 373). Erst bei $v = 50$ $(2\alpha/v = 0{\cdot}039)$ tritt die Anomalie der starken Elektrolyte stark hervor: $\mu_{\text{ber.}} = 362{\cdot}6$, $\mu_{\text{gef.}} = 367$. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die Salzsäure das Verdünnungsgesetz bis zu derselben Ionenkonzentration befolgt, wie die organischen Säuren[5]).

Dagegen zeigt die Flusssäure schon bei geringeren Ionenkonzentrationen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz. Eine Berechnung der Ostwaldschen Messungen[6]) mit $\mu_\infty = 399$ und bei der Rückrechnung der μ mit $k = 71\,.\,10^{-5}$ gibt:

---

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 596 (1907).

[2]) Z. f. Elektroch. **13**, 645 (1907).

[3]) Wied. Ann. **26**, 196 (1885); umgerechnet bei Kohlrausch-Holborn, S. 160.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 631 (1905).

[5]) Es sei noch erwähnt, dass Luther [Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 294 (1907)] die Konstante der zweiten Dissociationsstufe der Schwefelsäure berechnet hat. Die von ihm berechneten Versuchsreihen zeigen verschiedene Gänge der Konstanten, sind also für die Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen nicht verwertbar.

[6]) Siehe Kohlrausch-Holborn, S. 167.

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
100α	7·4	9·0	11·1	14·9	19·7	26·2	34·6	44·4	56·1
$10^4 k$	15	11	8·7	8·2	7·6	7·3	7·1	6·9	7·0
$\mu_{gef.}$	29·6	35·8	44·3	59·5	78·6	104·7	138	177	224
$\mu_{ber.}$	20·7	29·0	40·3	55·8	76·5	103·5	137·7	178·8	224·8
Δ	+ 8·9	+ 6·8	+ 4·0	+ 3·7	+ 2·1	+ 1.2	+ 0·3	— 1·8	— 0·8.

Bis $v = 64$, $2\alpha/v = 0·006$ ist die Anomalie der starken Elektrolyte unzweifelhaft und selbst bei $v = 128$, $2\alpha/v = 0·004$ ist die Abweichung zwischen gefundenem und berechnetem μ noch etwas grösser als 1%.

Wahrscheinlich spielt hier Komplexbildung eine Rolle. Denn nach Morgan und Kanolt[1]) tritt die Anomalie der starken Elektrolyte auf, wenn die undissociierten Molekeln eines binären Elektrolyten nicht associiert sind, wohl aber die Ionen. Die Anwesenheit einer grösseren Menge von H_2F_2 kann als ausgeschlossen gelten[2]), dagegen scheint (insbesondere auch mit Rücksicht auf die geringe Dissociation) nichts der Annahme im Wege zu stehen, dass in den konzentrierteren Lösungen Anionen HF_2' neben F' auftreten.

Somit erscheint es nicht ausgeschlossen, dass auch bei anorganischen Säuren in der Regel dieselbe Grenze des Verdünnungsgesetzes besteht wie bei organischen. Immerhin ist es aber mit Rücksicht auf die bei der Flusssäure erhaltenen Zahlen wahrscheinlich, dass sein Gültigkeitsbereich bei manchen anorganischen Säuren kleiner ist und dann von der individuellen Natur der Säure abhängt.

4. Salze.

Man hat die Prüfung der Frage, ob Salze dem Verdünnungsgesetz folgen, meist in der Weise durchgeführt, dass man aus den Leitfähigkeitsbeobachtungen bei grosser Verdünnung nach irgend einer den Beobachtungen genügenden Interpolationsformel oder auf Grund einer graphischen Darstellung die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung extrapolierte und mit diesem μ_∞ die Dissociationsgrade rechnete. Dies halte ich für unzulässig.

Die k-Werte des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes sind bei weitgehender Dissociation gegen Fehler der μ_∞ sehr empfindlich. Legt man nun der Ermittelung der μ_∞ eine Interpolationsformel zugrunde, welche mit dem Verdünnungsgesetz im Widerspruch steht, so muss sie natürlich ein andres μ_∞ liefern als das dem Verdünnungsgesetz entsprechende. Man kann daher auch dann keine Bestätigung des Verdünnungsgesetzes finden, wenn es richtig ist. Am klarsten zeigt dies ein

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 366 (1904).

[2]) Vgl. Bruni, Pellini und Pegoraro, Z. f. Elektroch. **13**, 621 (1907).

fiktives Zahlenbeispiel. Eine Substanz, für die $\mu_\infty = 100$ und $k = 1$ ist, muss wenn sie dem Verdünnungsgesetz gehorcht, die unter $\mu_{gef.}$ angegebenen molekularen Leitfähigkeiten haben. Diese $\mu_{gef.}$ lassen sich durch das Kohlrausch sche Quadratwurzelgesetz [1]) gut darstellen. Aus den μ für $v = 1000$ und 4000 folgt $\mu = 100{\cdot}043 - 4{\cdot}528\, v^{-1/2}$. Diese Formel gibt die unter $\mu_{ber.}$ angeführten Werte. Sie stellt also die Beobachtungen gut dar. Rechnet man nun aus den $\mu_{gef.}$ mit $\mu_\infty = 100{\cdot}043$ die k, so bekommt man das Verhalten der starken Elektrolyte im ausgeprägtesten Masse:

v	1000	2000	4000
$\mu_{gef.}$	99·90	99·95	99·97
$\mu_{ber.}$	99·90	99·94	99·97
k	0·70	0·53	0·34.

Der Umstand, dass eine Interpolationsformel die Beobachtungen sehr gut darstellt, ist eben kein genügender Beweis dafür, dass sie bei der Extrapolation richtige Werte liefert, zumal da nicht selten dieselbe Beobachtungsreihe durch verschiedene Funktionen dargestellt werden kann.

Dementsprechend liefert die graphische Extrapolation, bei der naturgemäss vorausgesetzt wird, dass die Krümmung der Kurve sich in dem extrapolierten Stück nicht wesentlich ändert, bisweilen recht verschiedene Ergebnisse je nach der Wahl der Koordinaten. Ein lehrreiches Beispiel bieten die schon erwähnten Messungen von Lux an der β-Naphtalinsulfosäure, die demnächst veröffentlicht werden sollen. Für diese Säure ergibt sich μ_∞ aus der Leitfähigkeit der Salze zu 378·2. Mit diesem Wert ist die graphische Extrapolation aus der Leitfähigkeit der Säure immerhin verträglich, wenn man auf die Koordinatenachsen μ und $\log v$ aufträgt. Wählt man dagegen statt $\log v$ $v^{-1/2}$, so bekommt man für μ_∞ ungefähr 381.

Die in der üblichen Weise ermittelten μ_∞ sind daher keineswegs ein hypothesenfreier Ausdruck der Tatsachen [2]).

Es gibt daher nur einen Weg zu prüfen, ob eine gegebene Reihe von Leitfähigkeitsmessungen dem Verdünnungsgesetz folgt oder nicht. Dieser Weg besteht darin, aus Gruppen von Versuchswerten soviel μ_∞ als k auszurechnen und auf dieser Grundlage sich zu überzeugen, ob es Werte von μ_∞ und k gibt, welche die Versuche mit jener Genauigkeit darstellen, die mit Rücksicht auf den Charakter des Verdünnungsgesetzes als eines Grenzgesetzes für unendlich verdünnte Lösungen beansprucht werden kann. Die so ermittelten μ_∞ können allerdings erst als richtig anerkannt werden, wenn sich zeigen lässt, dass auf dieser Grundlage ein widerspruchsfreies System von Ionenbeweglichkeiten aufgestellt werden kann [3]).

---

[1]) Wiss. Abh. der Phys.-techn. Reichsanstalt, **3**, 219 (1900).

[2]) Man kann daher auch den Weg, den Drucker (Z. f. Elektroch. **13**, 81 [1907]) zur Ermittelung der Ionenbeweglichkeiten eingeschlagen hat, vorläufig nicht als unzulässig betrachten, obwohl ein so hervorragender Forscher wie Kohlrausch diesbezüglich andrer Ansicht ist (Z. f. Elektroch. **13**, 333 [1907]).

[3]) Über die Forderungen, welche diesbezüglich zu erfüllen sind, vgl. Kohlrausch, Z. f. Elektroch. **13**, 335 (1907).

Von diesen Erwägungen ausgehend, habe ich die neuen Versuche von Kohlrausch und Maltby[1]) an Chlorkalium zu berechnen versucht. Kohlrausch und Maltby haben zwei Versuchsreihen bei 18° für Lösungen zwischen 0·000104- und 0·01-norm. ausgeführt, die sich in μ nur in einem Falle um 0·09 unterscheiden, während in sechs Fällen der Unterschied 0·04 nicht übersteigt. Indes hält Kohlrausch[2]) bei verdünnten Lösungen immerhin einen Fehler von 1‰ (d. i. 0·13) für möglich. μ_∞ setzen Kohlrausch und Maltby zu 129·91.

Die Berechnung[3]) der μ_∞ und k ergibt:

Aus $v =$	10000	5000	2000	1000	500	200
und $v =$	1000	500	200	100	50	20
μ_∞	129·27	129·06	128·62	127·94	127·10	125·54
100 k	6·47	9·05	12·4	21·4	31·6	54·8

Auf den ersten Anblick lassen diese Zahlen es als hoffnungslos erscheinen, die annähernde Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes zu vertreten, da sowohl die μ_∞ als die k einen regelmässigen Gang zeigen. Bedenkt man aber, dass die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz, welche nach der Theorie bei jeder endlichen Konzentration vorhanden sein müssen, gerade eine derartige Rechnung der μ_∞ und k sehr stark und gesetzmässig beeinflussen müssen, so wird man obigen Zahlen nur den Schluss entnehmen, dass μ_∞ kleiner sein kann als 129·91. Mit Rücksicht darauf, dass die μ in grosser Verdünnung leicht zu hoch ausfallen, habe ich mit $\mu = 129$ die k berechnet. Man findet:

$v =$	5000	2000	1000	500	200	100
100 k	11·3	7·15	7·58	9·20	13·1	18·0.

Für eine vorläufige Berechnung der μ habe ich nun für k den Mittelwert der vier ersten Zahlen (100 $k = 8·8$) gewählt; μ_∞ blieb natürlich 129. So entstanden die μ_1 und Δ_1 der folgenden Tabelle. Sie geben für verdünnte Lösungen von $v = 500$ aufwärts eine Darstellung der Versuche, welche die möglichen Versuchsfehler (0·13) nicht sehr stark übersteigt (grösste Abweichung 0·22); bei $v = 200$ beträgt die Abweichung 1·6‰.

Um eine bessere Übereinstimmung bei konzentrierteren Lösungen zu erzielen, wurden die für μ_1 benutzten Werte als Ausgangspunkte für eine Annäherungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate benutzt. Da bei den verdünntesten Lösungen die Versuchsfehler

[1]) Wiss. Abh. der Physik.-techn. Reichsanstalt **3**, 199 (1900).

[2]) Z. f. Elektroch. **13**, 335 (1907).

[3]) Benutzt wurden die für runde v korrigierten μ (S. 210 der Abhandlung von Kohlrausch und Maltby).

leicht grösser sein können als angenommen, und da geprüft werden sollte, wie weit das Verdünnungsgesetz nach der Seite der konzentrierten Lösungen ausgedehnt werden könnte, wurden die Beobachtungen bei $v = 10000$, 5000 und 200 mit einfachem, die bei 2000 mit doppeltem und die bei 1000 und 500 mit vierfachem Gewicht in Rechnung gestellt. Ich setze sowohl die Werte der ersten Annäherung (μ_2 und Δ_2, berechnet mit $\mu_\infty = 128{\cdot}555$, $k = 0{\cdot}11486$) als auch das Endergebnis (μ_3 und Δ_3, berechnet mit $\mu_\infty = 128{\cdot}535$, $k = 0{\cdot}126977$) in die Tabelle.

μ_2 stimmt zwischen $v = 2000$ und 500 recht befriedigend (grösste Abweichnng 0·11), gibt bei den grössten Verdünnungen zu niedrige Werte (höchstens um 0·63) und zeigt bei $v = 200$ einen Fehler von 0·8 %. μ_3 verhält sich in grösster Verdünnung ebenso (grösste Abweichung 0·64), zeigt bei $v = 500$ bis 2000 schlechtere Übereinstimmung (grösste Abweichung 0·26), bei den konzentrierteren dagegen bessere, so dass der Fehler bei $v = 200$ nur 0·46 %, bei $v = 100$ 2·2 % beträgt.

v	10000	5000	2000	1000	500	200	100
$\mu_{gef.}$	129·07	128·77	128·11	127·34	126·31	124·41	122·43
μ_1	128·86	128·71	128·27	127·56	126·19	122·40	—
Δ_1	+ 0·21	+ 0·06	— 0·16	— 0·22	+ 0·12	+ 2·01	—
μ_2	128·44	128·32	128·00	127·45	126·39	123.40	—
Δ_2	+ 0·63	+ 0·45	+ 0·11	— 0·11	— 0·08	+ 1·01	—
μ_3	128·43	128·33	128·03	127·53	126·57	123·84	119·75
Δ_3	+ 0·64	+ 0·44	+ 0·08	— 0·19	— 0·26	+ 0·57	+ 2·68.

Die Zahlen zeigen, dass die rohe Übereinstimmung mit dem Verdünnungsgesetz, wie sie bei den Halbelektrolyten bis $2\alpha/v = 0{\cdot}03$ nachgewiesen ist, auch beim Chlorkalium durch passende Wahl der Konstanten bis $v = 200$ ($2\alpha/v = 0{\cdot}01$) und annähernd selbst bis $v = 100$ ($2\alpha/v = 0{\cdot}019$) erzielt werden kann. Der Unterschied zwischen den Halbelektrolyten und dem Chlorkalium ist also garnicht sehr gross.

Gegen die Zulässigkeit einer derartigen Wahl der Konstanten spricht insbesondere, dass für $\mu_\infty < 129$ die äussersten Verdünnungen beträchtliche systematische Abweichungen zeigen. Daher muss die Frage aufgeworfen werden, ob diese Abweichungen nicht doch auf Fehlern in den μ beruhen können. Bei $v = 10000$ und einer spezifischen Leitfähigkeit des Wassers von 10^{-6} beträgt die wegen der Leitfähigkeit des Wassers an μ anzubringende Korrektur 10 Einheiten. Wird die Leitfähigkeit des Wassers zur Hälfte durch Kohlensäure hervorgebracht, was niedrig veranschlagt ist[1]), so entspricht einer Änderung von μ um 0·7 eine Änderung des Kohlensäuregehaltes um 14 % seines Wertes. Wenn es auch nicht als wahrscheinlich erachtet werden kann, dass zwischen der Leitfähigkeitsbestimmung des Wasssers und der Lösung wirklich soviel Kohlensäure aufgenommen wurde, so zeigen die

[1]) Vgl. Kohlrausch und Maltby, Abh. d. Phys.-techn. Reichsanstalt 3, 193 (1900).

Zahlen doch, dass nachträgliche Kohlensäureaufnahme grosse Fehler hervorbringen kann. Und dass eine solche in der kohlensäurearmen Flüssigkeit eintritt, ist sehr wahrscheinlich. Rechnet man hinzu, dass weitere Fehler durch Staub, Alkaliaufnahme aus dem Glas usw. entstehen können, so wird man die Möglichkeit nicht von der Hand weisen können, dass die Versuchsfehler in hochverdünnten Lösungen grösser sind als Kohlrausch und Maltby annehmen.

Dazu kommt noch, dass nach Arrhenius[1]) die Kohlensäure bei Gegenwart von Salzen wahrscheinlich eine höhere Leitfähigkeit hat als ohne Salzzusatz und dass hierdurch die Wasserkorrektion zu klein ausfällt. Arrhenius hält es für möglich, dass hierdurch Fehler von einigen Prozenten im μ entstehen.

Unter diesen Umständen kann eine Darstellung der Versuche, die bei $v = 10000$ das μ um 0·7 zu klein gibt, nicht mit Sicherheit als unrichtig betrachtet werden. Somit muss es als möglich angesehen werden, dass Chlorkalium und andre binäre Salze bis mindestens $v = 200$ ($2\alpha/v = 0{\cdot}01$) dem Verdünnungsgesetz annähernd gehorchen.

Unter Verzicht auf die Darstellung der Beobachtungen an den verdünntesten Lösungen ($v > 1000$) wird man vielleicht sogar Werte von μ_∞ und k berechnen können, welche die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes noch bis zu höheren Konzentrationen ergeben. Es sei diesbezüglich darauf hingewiesen, dass eine Berechnung der kryoskopischen Versuche von Hausrath an Chlornatrium durch Jahn[2]) die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes von $v = 144$ bis $v = 54$ (also bis $2\alpha/v = 0{\cdot}034$) ergibt, dagegen von $2\alpha/v = 0{\cdot}046$ die Anomalie der starken Elektrolyte aufweist.

Demgemäss ist es wohl denkbar, dass sich Salze dem Verdünnungsgesetz gegenüber überhaupt nicht anders verhalten als Säuren, also das Verdünnungsgesetz bis $2\alpha/v = 0{\cdot}03$ annähernd befolgen, wenn nicht durch Komplexbildung und dergl. Störungen eintreten. Der scheinbare Unterschied von Säuren und Salzen lässt sich vielleicht vollständig auf die früher besprochene und auch von Kohlrausch und Maltby als mögliche Fehlerquelle betrachtete Unsicherheit der Korrektur wegen der Eigenleitfähigkeit des Wassers zurückführen. Bei Säuren kommt die Leitfähigkeit der im Wasser gelösten Kohlensäure überhaupt kaum in Betracht, da ihre Dissociation stark zurückgedrängt wird. Überdies ist aber die Leitfähigkeit verdünnter Säurelösungen wegen der Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions viel grösser als die der Salzlösungen; daher ist auch die Korrektur wegen der Leitfähigkeit des Wassers bei ersteren von viel geringerem Einfluss.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 220 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 493 (1901).

5. Zusammenfassung.

Die vorstehenden Darlegungen lassen es als möglich erscheinen, dass die Elektrolyte (unabhängig von ihrer Stärke) ein viel gleichmässigeres Verhalten zeigen, als bisher angenommen wurde. Dabei sind allerdings einige noch recht unsichere Voraussetzungen gemacht, die sich insbesondere darauf beziehen, dass die Anomalie der starken Elektrolyte durch die Anomalie der konzentrierten Lösungen hinausgeschoben oder verdeckt werden kann, und dass die Genauigkeit der Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit der Salze in sehr verdünnten Lösungen bisher überschätzt wurde. Gibt man diese Voraussetzungen zu, so lässt sich folgendes sagen.

Alle Elektrolyte gehorchen in verdünnten Lösungen annähernd dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Das Ungültigwerden dieses Gesetzes hängt vor allem von der Ionenkonzentration ab, und zwar treten stärkere Abweichungen bei binären Elektrolyten mit einwertigen Ionen bei einer Ionenkonzentration von ungefähr 0·03 Mol/Liter auf, falls diese bei nicht allzuhoher Konzentration des Elektrolyten erreicht wird. Diese Grenze kann bei mittelstarken Elektrolyten durch die „Anomalie der konzentrierten Lösungen“ bis 0·06, in Ausnahmefällen oder bei starker zweistufiger Dissociation vielleicht auch weiter hinausgeschoben werden. Bei anorganischen Elektrolyten kann sie etwas tiefer liegen und ist dann von der Natur des Elektrolyten abhängig.

Auf den Bereich der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes folgt bei starken und mittelstarken Elektrolyten ein Konzentrationsbereich, in welchem die Konstante des Verdünnungsgesetzes mit steigender Konzentration wächst („Anomalie der starken Elektrolyte“). Für Aminbasen ist diese Anomalie noch nicht nachgewiesen. Bei schwachen Elektrolyten bleibt sie aus, weil in jenen Konzentrationen, bei denen sie auftreten könnte, bereits die „Anomalie der konzentrierten Lösungen“ überwiegt.

Letztere besteht darin, dass die Konstante des Verdünnungsgesetzes mit steigender Konzentration abnimmt. Diese Erscheinung macht sich bei organischen Säuren und Ammoniak ungefähr von $v = 10$ ab (4 bis 16) bemerkbar. Bei starken anorganischen Elektrolyten, insbesondere Salzen, tritt sie erst in grösserer Konzentration ($v \leq 1$) auf. Sie macht bei schwachen Elektrolyten das Verdünnungsgesetz schon unterhalb der Ionenkonzentration 0·03 ungültig.

Schlussfolgerungen.

Dass die Grenze zwischen dem Gültigkeitsgebiet des Verdünnungsgesetzes und der Anomalie der starken Elektrolyte in der Hauptsache

von der Ionenkonzentration bestimmt wird, beweist, dass die Anomalie der starken Elektrolyte von den den Ionen gemeinsamen Eigenschaften (also von ihren elektrischen Ladungen und deren Wirkungen) bedingt wird. Die Wirkung der Ladungen kann dabei auf stärkerer Wechselwirkung zwischen den Ionen selbst, auf einer von den Ladungen abhängigen Einwirkung auf das Lösungsmittel (Elektrostriktion und dergl.), die zur Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes infolge Änderung des Mediums oder zu einer Änderung der Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration[1]) führen kann, sowie auf der Fähigkeit zur Komplexbildung oder einer sonstigen Einwirkung auf den undissociierten Anteil beruhen. Nimmt man Komplexbildung an, so müsste sie bei den organischen Säuren als im wesentlichen nur von der elektrischen Ladung oder vom Wasserstoffion hervorgebracht und nicht von der chemischen Natur des Anions abhängig angesehen werden.

Eine Auswahl zwischen den Möglichkeiten, wie die Ionenladungen die Anomalie der starken Elektrolyte erzeugen können, soll vorerst nicht getroffen werden, zumal Bedenken, die gegen einzelne Erklärungsversuche (insbesondere die Annahme einer Änderung der Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration) erhoben werden können, schon gelegentlich erwähnt wurden. W. Biltz[2]) hat auf Grund kryoskopischer, unter Mitwirkung von Julius Meyer ausgeführter Bestimmungen am Cäsiumnitrat, welche mit dem Massenwirkungsgesetz mindestens bis $v = 2{\cdot}33$ $(2\alpha / v = 0{\cdot}5)$ vereinbar waren, die Annahme als widerlegt bezeichnet, dass „die Abweichungen von dem Massenwirkungsgesetze durch die Anwesenheit von Ionen in grösserer Zahl prinzipiell bedingt" seien. Wenn dies richtig ist, so würden für die oberhalb der Ionenkonzentration 0·03 einsetzende Anomalie der starken Elektrolyte die Erklärungen aus der starken Wechselwirkung zwischen den Ionen selbst oder aus der Änderung des Mediums unter dem Einfluss der Ionen wegfallen, und es blieben nur die Erklärung durch die Änderung der Ionenbeweglichkeit, welche in den Versuchen über Überführzahlen kaum eine Stütze findet[3]), und die Erklärung durch Komplexbildung oder eine andre Einwirkung von Ionen auf Neutralteile übrig. Bei letzterer wäre es auffallend, dass recht verschiedenartige Elektrolyte ein annähernd gleichartiges Verhalten zeigen. Bezüglich der Leitfähigkeit verhält sich das Cäsiumnitrat nicht anders als die übrigen Salze; Biltz nimmt daher an, dass die Beziehung $\alpha = \mu / \mu_\infty$ nicht ohne weiteres richtig ist. Die Unrichtigkeit dieser Beziehung bedarf aber selbst einer Erklärung, die nicht leicht zu geben ist, da man vor allem wieder auf die Veränderlichkeit der Beweglichkeiten oder auf die Annahme, dass das Gesetz der unabhängigen Wanderung infolge der Anziehung der Ionen nicht gelte, angewiesen ist (Komplexbildung ist beim Cäsiumnitrat ausgeschlossen, wenn man die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes unter Annahme einfacher Dissociation als

[1]) Vgl. dazu Rothmund und Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 851 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40, 218** (1902).

[3]) Ausgeschlossen ist sie nicht, weil die Änderung der Beweglichkeit mit der Konzentration für verschiedene Ionen im gleichen Verhältnis stehen könnte.

erwiesen betrachtet). Es wäre nun sehr auffällig, wenn die Ionenanziehung zwar das Gesetz der unabhängigen Wanderung, aber nicht das Massenwirkungsgesetz ungültig machen würde. Ich glaube daher, dass der oben wiedergegebene Schluss von Biltz noch einer kritischen Prüfung bedarf. Es könnte scheinbare Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der kryoskopisch ermittelten Dissociation des Cäsiumnitrates durch Kompensation zweier entgegengesetzt gerichteter Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze für einfache Dissociation zustande kommen, vielleicht unter Mitwirkung von Versuchsfehlern. Dass mässige Versuchsfehler bei der kryoskopischen Methode mindestens bis $v = 14$ einen nicht vorhandenen Gang erzeugen oder einen vorhandenen verwischen können, zeigt klar ein von Drucker[1]) gegebenes Zahlenbeispiel für Chlorkalium. Die Annahme aber, dass die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes durch Kompensation zweier entgegengesetzt gerichteter Abweichungen zustande kommen kann, findet in den von Biltz mitgeteilten kryoskopischen Messungen am Rubidiumnitrat eine Stütze. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes zeigt hier einen Gang, der, wie Biltz selbst hervorhebt, dem Gang bei starken Elektrolyten gerade entgegengesetzt ist. Dies beweist, dass es bei kryoskopischen Messungen Abweichungen von der Theorie der einfachen Dissociation oder Fehlerquellen gibt, welche einen der Anomalie der starken Elektrolyte entgegengesetzten Gang der Dissociationskonstanten erzeugen. Da nun der Schluss, dass eine grössere Ionenkonzentration nicht prinzipiell Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz bedinge, eben nur auf der kryoskopischen Untersuchung des Cäsiumnitrates beruht, scheint er mir vorerst nicht zwingend.

Wenn (was vorerst nicht ausgeschlossen ist) die Gültigkeitsgrenze des Verdünnungsgesetzes nicht ausschliesslich von der Ionenkonzentration bestimmt wird, sondern für verschiedene Elektrolyte etwas verschieden sein kann, so muss dies darauf zurückgeführt werden, dass die Ionenwirkung nicht lediglich auf ihrer elektrischen Ladung beruht, sondern durch ihre chemische Natur modifiziert wird. In diesem Fall können auch individuelle oder gruppenweise gleiche Besonderheiten der nicht dissociierten Molekeln in Betracht kommen (z. B. die eingangs erwähnte Auffassung von Noyes).

Das Verhalten der organischen Säuren und Aminbasen beweist jedenfalls, dass die allen einwertigen Ionen gemeinsamen Eigenschaften (insbesondere ihre Ladungen) bis zur Gesamtionenkonzentration 0·03 keine wesentlichen Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz, bzw. von den Gesetzen der verdünnten Lösungen bedingen. Ferner beweist es, dass die in ihnen enthaltenen Ionen ($H^{\cdot}$, OH', organische Kationen und Anionen) bis zur Konzentration 0·015 auch nicht vermöge ihrer individuellen Eigenschaften Abweichungen vom Verdünnungsgesetz erzeugen[2]).

[1]) Die Anomalie der starken Elektrolyte, S. 8.

[2]) Wenn in der Flusssäure Ionen HF_2' auftreten, so beruht dies auf besondern Eigenschaften des Fluorions, nicht des $H^{\cdot}$, und steht daher mit obigem nicht im Widerspruch.

Da solche Abweichungen zum Vorschein kommen müssten, wenn die nach der Gleichung $\alpha = \mu / \mu_\infty$ berechneten Dissociationsgrade schon in verdünnten Lösungen infolge Ungültigkeit dieser Gleichung oder Änderung des μ_∞ mit der Konzentration unrichtig wären, so ist für die genannten Ionen auch der Schluss zu ziehen, dass sie unterhalb der Konzentration 0·015 keine Abweichungen von den elektrochemischen Gesetzen der verdünnten Lösungen (z. B. dem Gesetz der unabhängigen Wanderung) hervorrufen, und dass ihre Beweglichkeit mit der Konzentration sich nicht wesentlich ändert.

Hierdurch kommt man allerdings in Widerspruch mit dem Befund von Noyes über die Beweglichkeit des Wasserstoffions in Lösungen von Salzsäure und Salpetersäure. Nimmt man dieses Ergebnis als bewiesen an, so lässt sich der Widerspruch etwa durch die Annahme lösen, dass die Änderung einer Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration von der Natur der andern anwesenden Ionen abhängt.

Dagegen ist es bisher nicht ausgeschlossen, dass die anorganischen Ionen (mit Ausnahme des $H^{\cdot}$ und OH') schon bei Konzentrationen unter 0·015 vermöge individueller Eigenschaften Abweichungen vom Verdünnungsgesetz hervorrufen.

Die hier vorgetragenen Anschauungen sind nach mehreren Richtungen einer Prüfung durch den Versuch zugänglich. U. a. lassen sie erwarten, dass bei Salzen mit organischen Anionen und Kationen das Verdünnungsgesetz bis zur Ionenkonzentration 0·03 auch dann gültig bleibt, wenn es bei anorganischen Salzen schon in grösserer Verdünnung versagt[1]). Ferner wird es wahrscheinlich, dass nur ein Teil der anorganischen Ionen schon in grosser Verdünnung Abweichungen vom Verdünnungsgesetz bewirkt. Es wird daher zu untersuchen sein, welche anorganischen Ionen dieses Verhalten zeigen.

Ob solche Untersuchungen zu einer Bestätigung oder Verwerfung der hier entwickelten Auffassung führen werden, wird die Zukunft lehren. Jedenfalls aber scheint mir der Nachweis erbracht, dass bei der Anomalie der starken Elektrolyte die Ionenkonzentration eine ausschlaggebende Rolle spielt, die Stärke (Dissociationskonstante) des Elektrolyten aber nur insofern, als sie einen Massstab dafür gibt, ob die das Verdünnungsgesetz störende Höhe der Ionenkonzentration bei grösserer oder kleinerer Gesamtkonzentration eintritt. Hierin liegt jedenfalls eine Erweiterung der Gültigkeitsgrenze der Arrheniusschen Theorie.

[1]) Vgl. dazu van 't Hoff, Vorlesungen über theor. u. physik. Chemie I, 128 (Braunschweig, Vieweg, 1898).

Wien, Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Partial- und Totaldampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische.

Von

Jan von Zawidzki.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Als Ende des Jahres 1905 durch die ausgebrochenen studentischen Unruhen die pädagogische Tätigkeit am Rigaschen Polytechnikum auf mehrere Monate sistiert wurde, versuchte ich die freie Zeit dazu zu verwerten, um tiefere Einsicht in manche mich damals interessierenden Probleme zu gewinnen. Unter anderm versuchte ich diejenigen theoretischen Annahmen und Betrachtungen, die ich selbst zu verschiedenen Zeiten über das Problem der Dampfdruckverhältnisse angestellt hatte, einer kritischen Durchsicht und systematischer Prüfung zu unterwerfen, um auf diesem Wege neue Gesichtspunkte für geplante experimentelle Untersuchungen zu gewinnen. Im Laufe dieser Studien war es notwendig, das bereits vorhandene Tatsachenmaterial mehrmals einer Neuberechnung zu unterziehen, und diese Rechenarbeit zog sich derart in die Länge, dass ich schliesslich damit abbrechen musste. Später fand sich aber keine günstige Gelegenheit zur Wiederaufnahme jener Untersuchungen[1]).

Inzwischen sind zahlreiche neue Untersuchungen und Betrach-

[1]) Über die wichtigsten Ergebnisse dieser Betrachtungen hatte ich Anfang 1906 Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom eine kurze Mitteilung gemacht.

tungen über dasselbe Problem von verschiedenen Seiten veröffentlicht worden, in denen sich manche der von mir gemachten Ansätze entwickelt und ausführlicher begründet wiederfinden[1]). Dieser Umstand veranlasst mich, einen Teil jener meiner Betrachtungen mitzuteilen, trotzdem dieselben noch recht lückenhaft und fragmentarisch erscheinen. Sie beziehen sich vor allem auf die viel umstrittene Frage nach der Art und der Zahl der möglichen Typen der Dampfdruckkurven binärer Gemische und bezwecken deren eindeutige Lösung.

2. Ältere Untersuchungen über die Gestalten der Dampfdruckkurven binärer Gemische.

Die Frage nach der Art der Abhängigkeit des Dampfdruckes binärer Flüssigkeitssysteme von dem Mischungsverhältnis deren Komponenten wurde bereits am Anfange des 19. Jahrhunderts von John Dalton[2]) aufgeworfen. Durch Entdeckung seines „Partialdruckgesetzes“ hatte Dalton[3]) die erste theoretische Grundlage zur Lösung dieses Problems gegeben. Tatsächlich versuchte auch Gay-Lussac[4]) bereits im Jahre 1832 die Dampfdruckverhältnisse heterogener Flüssigkeitsgemische mit Hilfe dieses Partialdruckgesetzes aufzuklären.

Später geriet die ganze Frage in Vergessenheit, und erst im Jahre 1881 wurde sie von Dimitri Konowalow wieder aufgenommen, und in einer klassischen Untersuchung: „Über die Dampfspannungen von Flüssigkeitsgemischen“[5]) auf das Glänzendste gelöst. Den Ausgangspunkt der Konowalowschen Betrachtungen bildete ein, bereits von Plücker[6]) entdeckter Erfahrungssatz, welcher besagt, dass bei isothermer Vergrösserung des Dampfvolumens, der Dampfdruck des Flüssigkeitsgemisches unverändert bleibt oder vermindert wird. Mit Hilfe dieses Satzes hatte Konowalow die Mannigfaltigkeit der möglichen Gestalten der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische auf drei Haupttypen zurück-

---

[1]) Vgl. hierzu: A. Marshall, Journ. Chem. Soc. **89**, 1350 (1906); D. Konowalow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 54, 319 (1907); Journ. Chim. phys. **5**, 237 (1907); Wroczynski, Journ. Chim. phys. **6**, 500 (1908); Makowiecki, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1715 (1908); F. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 729 (1908); E. Bose, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 458 (1909).

[2]) Dalton verdanken wir unter anderm die Bestimmung der ersten Siedepunktskurven binärer Gemische. Vgl. hierzu sein „Neues System d. chem. Teils d. Naturwissenschaft“, Berlin 1813, **2**, 88, 147 u. Taf. IV.

[3]) Gilb. Ann. **12**, 385 (1803).

[4]) Ann. Chim. phys. [2] **49**, 393 (1832); Pogg. Ann. **25**, 498 (1832); vgl. auch Ann. Chim. phys. [1] **91**, 8 (1814); Gilb. Ann. **49**, 1 (1815).

[5]) D. Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34, 219 (1881); Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1531 (1884) und zusammenfassend in seiner Dissertation, Petersburg 1884.

[6]) Pogg. Ann. **92**, 193 (1854).

geführt, nämlich solche, die ein Maximum ein Minimum oder gar keinen ausgezeichneten Punkt aufweisen[1]).

Im Jahre 1858 hatte Kirchhoff[2]) die thermodynamische Behandlung der Dampfdruckverhältnisse von Flüssigkeitsgemischen angebahnt. Später streifte dieselbe Frage Willard Gibbs[3]), wobei er das Zustandekommen der Maxima und Minima der Totaldampfdruckkurven mathematisch präzisiert hatte. Der von ihm angewiesene Weg in der Behandlung der Dampfdruckverhältnisse von Gemischen wurde erst zwanzig Jahre später von Duhem[4]), Margules[5]), van der Waals[6]) u. a. betreten, denen es gelang, analytische Beziehungen zwischen den bestimmenden Grössen dieser Systeme aufzustellen. Die wichtigste dieser Beziehungen, die zuerst von Duhem aufgestellt und dann von Margules weiter entwickelt wurde, lautet folgendermassen: sind p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden das System bildenden Komponenten 1 und 2, deren relative Mengen in der flüssigen Phase durch die Molenbrüche x_1 und $(1 - x_1)$ gegeben ist, so besteht zwischen diesen vier Grössen folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x_1)}. \qquad (1)$$

Diese Duhem-Margulessche Gleichung bildete die Grundlage und den Ausgangspunkt der Betrachtungen, die W. Ostwald in seinem „Lehrbuch der allgemeinen Chemie"[7]) über die Mannigfaltigkeit der möglichen Gestalten der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische entwickelt hat. Eine Diskussion obiger Gleichung führte ihn zum Schlusse, dass wenn die Dampfdrucke P_1 und P_2 der beiden reinen Komponenten 1 und 2 einander gleich werden, die Teildruckkurven $p_1 = \varphi(x_1)$ und $p_2 = f(1 - x_1)$ dieser Komponenten vollkommen symmetrisch gegen die Mittelordinate $x_1 = (1 - x_1) = 0{\cdot}5$ verlaufen müssen. Falls P_1 von P_2

---

[1]) Die Entdeckung der unzersetzt siedenden Flüssigkeitsgemische, welche den Maxima der Siedekurven entsprechen, gebührt schon Dalton (Neues System der Naturwissenschaft, Berlin 1813, **2**, 88, 147).

[2]) Pogg. Ann. **103**, 454; **104**, 485 (1858); abgedruckt in Ostwalds Klassiker Nr. 101.

[3]) Trans. of the Connect. Acad. 1876, III, 108; Thermodynamische Studien, übers. v. W. Ostwald, Leipzig 1892.

[4]) Ann. de l'École normale sup. [3] **4**, 9 (1887); [3] **6**, 153 (1889). — Dissolutions et Mélanges, 3 Teile, Lille 1894; Mécanique chimique. Paris 1899, **4**, 194—221.

[5]) Sitzungsber. der Wien. Akad. **104**, II, 1243 (1895).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 133 (1890); **8**, 189 (1891); ferner „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes", II. Teil, Binäre Gemische, 1900.

[7]) Lehrbuch d. allgem. Chemie **2**², 611—648 (1899).

verschieden ist, wie dies gewöhnlich zutrifft, so sind beide Teildruckkurven gegen die Mittelordinate zwar nicht direkt symmetrisch, „es wiederholt sich aber der Gang der ersten Teilkurve bezüglich des Steigens oder Fallens, sowie des Wendepunktes an der zweiten Teildruckkurve, nur in anderm Massstabe.“ Beide Teildruckkurven müssten also auch in diesem Falle vollkommen symmetrisch gegen die Mittelordinate verlaufen, falls man die Teildrucke p_1 und p_2 in Bruchteilen der zugehörigen P_1- und P_2-Werte ausdrücken würde. Kurz gesagt, die beiden zugehörigen Teildruckkurven müssen in allen Fällen stets vom gleichen Typus sein.

Dieses vorausgesetzt, zeigte Ostwald, dass ausser den drei Konowalowschen Typen der Totaldampfdruckkurven noch weitere zwei mit je drei ausgezeichneten Punkten möglich sind. Es sind dies Kurven mit zwei Maxima und einem dazwischenliegenden Minimum und solche mit zwei Minima und einem dazwischenliegenden Maximum. Dagegen für ganz ausgeschlossen hält Ostwald Totaldampfdruckkurven mit je einem Maximum neben einem Minimum, wie sie von Nernst in seiner „Theoretischen Chemie“ angeführt werden.

Nach Ostwald wurde die Frage nach der Mannigfaltigkeit der Gestalten der Dampfdruckkurven am eingehendsten von Bakhuis Roozeboom in seinem tiefdurchdachten Werke über die „heterogenen Gleichgewichte“[1]) diskutiert. Dem Beispiele van der Waals[2]) folgend, operiert Roozeboom statt mit Teildruckkurven mit sogenannten „Flüssigkeits-“ und „Dampfkurven“, welche resultieren, falls die Totaldrucke des Gemisches einmal als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase ($\pi = \varphi(x_1)$), das andre Mal aber als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase ($\pi = f(x_2)$) graphisch dargestellt werden. Auf Grund der Betrachtungen über die gegenseitigen Beziehungen dieser Flüssigkeits- und Dampfkurven teilt Roozeboom alle möglichen Totaldampfdruckkurven in drei grosse Gruppen ein, nämlich in positive, negative und geradlinige. Weiter unterscheidet er die positiven und negativen Kurven noch in solche, die ein Maximum, resp. ein Minimum, einen Wendepunkt oder überhaupt gar keinen besondern Punkt aufweisen. Im ganzen zählt er also sieben verschiedene Typen von Totaldampfdruckkurven auf.

Auch Sydney Young[3]) und Kuenen[4]) hatten in ihren aus-

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. II. Systeme aus zwei Komponenten. Braunschweig 1904. S. 4—103.

[2]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. II. Binäre Gemische. Leipzig 1900. [3]) Fractional Distillation. London 1903.

[4]) Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen. Leipzig 1906.

gezeichneten Monographien ziemlich eingehend die Frage nach der Mannigfaltigkeit der möglichen und der tatsächlich beobachteten Gestalten der Totaldampfdruckkurven diskutiert. Wesentlich neue Gesichtspunkte zur Lösung dieser Frage wurden aber von ihnen nicht beigebracht.

3. Der Ausgangspunkt vorliegender Betrachtungen.

Das Interesse der Chemiker und Physiker für die Dampfdruckverhältnisse flüssiger Gemische hat in den letzten fünfzehn Jahren ausserordentlich zugenommen. Es vergeht kaum ein Jahr, das nicht mehrere experimentelle oder theoretische Beiträge zur Klärung dieser Frage bringt. Und trotzdem besteht noch über manche wesentliche Punkte dieser Dampfdruckverhältnisse eine auffallende Meinungsverschiedenheit. So gehen z. B. die Meinungen der meisten Forscher über die Frage nach der Existenzberechtigung mehrerer ausgezeichneter Punkte in den Totaldampfdruckkurven binärer Gemische ganz auseinander[1]). Ostwald, Duhem, Nernst und Bancroft wollen diese Frage in bejahendem, dagegen van der Waals, Kohnstamm und Kuenen in verneinendem Sinne beantworten. Andre Forscher wieder wie Bakhuis Roozeboom und Sydney Young versuchen eine vermittelnde Stellung einzunehmen. Eine weitere Meinungsverschiedenheit herrscht unter den Anhängern mehrerer ausgezeichneter Punkte hinsichtlich deren Zahl. So wird von Ostwald die Koexistenz dreier ausgezeichneter Punkte, dagegen von Nernst und Bancroft diejenige von zwei derartigen Punkten als allein zulässig betrachtet. Auf experimentellem Wege konnten all diese Streitfragen aus dem einfachen Grunde nicht entschieden werden, da es vorläufig an Anhaltspunkten für die Wahl geeigneter Flüssigkeitskombinationen vollständig fehlte. Alles, was die Erfahrung uns bietet, beschränkt sich darauf, dass Totaldampfdruckkurven mit drei ausgezeichneten Punkten noch in keinem einzigen Falle beobachtet wurden, wogegen das Auftreten zweier ausgezeichneter Punkte Caubet[2]) in den Dampfdruckkurven des Systems $CH_3Cl + SO_2$ festgestellt haben soll[3]).

Bei einem derartigen Zustande der theoretischen Ansichten über die genannte Frage schien es mir nicht überflüssig, diese einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, um neue Gesichtspunkte zu

[1]) Vgl. hierzu: Kohnstamm, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 41 (1901).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 257 (1902).

[3]) Die Exaktheit dieser Caubetschen Beobachtung wurde von Bakhuis Roozeboom (Heterogene Gleichgewichte **2**, 48) bezweifelt.

ihrer Lösung zu erbringen. Als ich mich dazu entschlossen hatte, versuchte ich zuerst ganz empirisch vorzugehen, und begann mit Aufstellung von Interpolationsformeln, die den Verlauf der Total- und Partialdruckkurven als Funktionen der Zusammensetzung der flüssigen Phase ausdrücken sollten. Es schien dies von vornherein eine leichte Aufgabe zu sein, da bekanntlich die Total- und Partialdruckkurven Kurven zweiten Grades sind. Die Ausführung der nötigen Rechnungen war aber sehr mühsam und zeitraubend, und schliesslich führten all die berechneten Interpolationsformeln zu keinem übersichtlichen und eindeutigen Ergebnis.

Nun wollte ich einen rationelleren Weg einschlagen.

Bekanntlich hat van der Waals[1]) in seiner „Molekulartheorie“ die nach ihm benannte Zustandsgleichung:

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{a}$$

auf binäre Gemische angewandt, um die Beziehungen zwischen Druck, Volumen, Temperatur und dem Mischungsverhältnis x der Komponenten zahlenmässig auszudrücken. Zu dem Zwecke wurden die Konstanten a und b durch a_x und b_x ersetzt, die durch folgende Gleichungen definiert waren:

$$\begin{aligned} a_x &= a_1 x^2 + a_2(1-x)^2 + a_{12} x(1-x), \\ b_x &= b_1 x^2 + b_2(1-x)^2 + b_{12} x(1-x). \end{aligned} \tag{b}$$

Eine analog gebaute Gleichung, nämlich:

$$\frac{1}{\gamma_x} = \frac{1}{\gamma_1} x^2 + \frac{1}{\gamma_2}(1-x)^2 + \frac{1}{\gamma_{12}}(1-x)x \tag{c}$$

hatte später Drucker[2]) benutzt, um die Abhängigkeit der Oberflächenspannung (γ_x) eines binären Flüssigkeitsgemisches von den Oberflächenspannungen (γ_1 und γ_2) der reinen Komponenten und deren Mischungsverhältnis (x) zahlenmässig auszudrücken und fand auch, dass diese Gleichung für Gemische normaler Flüssigkeiten tatsächlich gelten soll.

Diese letzte Verwendung der van der Waalschen Gleichung (b) liess vermuten, dass ausser der Oberflächenspannung auch andre Eigenschaften binärer Gemische, die in naher Beziehung zu der Molekularanziehung ihrer Komponenten stehen, ähnliche Relationen ergeben werden. Ich unterzog also die Gleichungen:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 133 (1890) und Die Kontinuität, Leipzig 1900, **2**, 1.

[2]) Z. f. Elektroch. **11**, 845 (1905).

$$\pi = P_1 x_1^2 + P_2(1-x)^2 + K x_1(1-x_1),$$
$$p_1 = P_1 x_1^2 + K x_1(1-x_1)^2,$$
$$p_2 = P_2(1-x_1)^2 + K x_1^2(1-x) \qquad \text{(d)}$$

einer experimentellen Prüfung, aber es zeigte sich sofort, dass dieselben nicht einmal den charakteristischen Habitus der Partialdruckkurven wiedergeben können.

Dagegen fand ich, dass Gleichungen von der Form:

$$p_1 = P_1 \{x_1 + a x_1(1-x_1)^2\}$$
$$p_2 = P_2 \{(1-x_1) + b x_1^2(1-x_1)\} \qquad \text{(e)}$$

ziemlich gut die beobachteten Druckwerte wiedergeben. So berechnete ich z. B. mit den Konstanten $a = 0{\cdot}450$ und $b = 0{\cdot}525$ für die Gemische des Äthylacetats mit Äthyljodid Partial- und Totaldampfdruckwerte, die mit den experimentell gemessenen[1]) vollkommen übereinstimmten, wie aus folgender Tabelle 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1.

Dampfdrucke der Gemische des Äthylacetats mit Äthyljodid bei 49·99°.

Nr.	x-Mole d. Jodids	beobachtet			berechnet			$\pi - \pi'$
		p_1	p_2	π	p_1'	p_2'	π'	
1	0·0590	28·8	265·5	294·3	29·2	264·3	293·5	— 0·8
2	0·1148	54·0	250·7	304·7	54·9	250·0	304·9	+ 0·2
3	0·1376	64·6	244·1	308·7	64·9	244·2	307·1	+ 0·4
4	0·1946	89·0	230·5	319·5	88·9	230·3	319·2	— 0·3
5	0·2288	103·1	222·1	325·2	102·5	222·2	324·7	— 0·5
6	0·3057	130·9	204·5	335·4	131·4	204·2	335·6	+ 0·2
7	0·3745	155·6	187·8	343·4	155·7	188·3	344·0	+ 0·6
8	0·4588	183·2	167·5	350·7	183·5	168·6	352·1	+ 1·4
9	0·5486	213·5	143·9	357·4	211·6	146·6	358·2	+ 0·8
10	0·6340	239·2	122·5	361·7	237·5	124·3	361·8	+ 0·1
11	0·7388	268·9	94·6	363·5	269·2	94·2	363·4	— 0·1
12	0·8253	296·2	67·3	363·5	295·6	66·5	362·1	— 1·4
13	0·9098	322·5	38·2	360·7	322·7	36·3	359·0	— 1·7

Als aber diese Gleichungen auf Gemische associierter Flüssigkeiten angewandt wurden, so hatten auch sie ihre guten Dienste versagt[2]).

[1]) Die gemessenen Druckwerte sind meiner frühern Untersuchung (Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 175 [1900]) entnommen worden.

[2]) Analog gebaute Gleichungen von der Form $p_1 = P_1 x_1 + k P_1 x_1^n (1-x_1)^m$ hatte vor kurzem D. Konowalow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 54, 315 [1907]; Journ. Chim. phys. **5**, 237 [1907]) aufgestellt, um die Dampfdruckverhältnisse binärer Gemische zahlenmässig auszudrücken. In vielen Fällen erzielte er auch tatsächlich eine gute Annäherung an die Erfahrung. Dies bewog ihn, aus den Zahlenwerten der Exponenten n und m bestimmte Schlüsse über die Ordnung der chemischen Wechselwirkungen zu ziehen, die angeblich zwischen den beiden Komponenten solcher Gemische stattfinden. Später zeigte aber Wroczynski (Journ. Chim. phys. **6**,

Es blieb somit nichts andres übrig, als zu der Duhem-Margulesschen Differentialgleichung zurückzukehren.

Bekanntlich ist diese Gleichung vom theoretischen Standpunkte aus ganz einwandfrei, da sie aus rein thermodynamischen Grundsätzen zuerst von Duhem[1]), dann aber zu wiederholten Malen und auf verschiedenen Wegen von Margules[2]), Lehfeldt[3]), van der Waals[4]) Nernst[5]), Luther[6]), Dolezalek[7]), Gahl[8]), Lewis[9]) u. a. abgeleitet wurde. Da bei allen diesen Ableitungen als einzige beschränkende Annahme nur die Voraussetzung gemacht wurde, dass die Dämpfe der Gemische annähernd die Gasgesetze befolgen und dass die Dampfdichten der Komponenten sich normal verhalten, so ist auch der Anwendungskreis dieser Gleichung ein ziemlich weiter.

Vor mehreren Jahren hatte ich[10]) die Gültigkeit dieser Gleichung für binäre Gemische nachgewiesen, die alle drei Haupttypen von Totaldampfdruckkurven zeigten. Es konnten also keine prinzipiellen Bedenken gegen die Verwendung jener Gleichung zur Bestimmung der Art und Zahl der möglichen Typen von Totaldampfdruckkurven binärer Gemische vorliegen. Tatsächlich hatte diesen Gebrauch von ihr bereits Ostwald[11]) in seinem klassischen Lehrbuche gemacht, und trotzdem ist er zu keinem einwandfreien Ergebnis gekommen. Dies lag aber daran, dass Ostwald mit der Differentialgleichung selbst operiert hatte, ohne deren Integralform berücksichtigt zu haben. Wie man später sehen wird, liess er sich dadurch zu Schlussfolgerungen über gegenseitige Bedingtheit der korrespondierenden Partialdruckkurven verleiten, welche den tatsächlichen Verhältnissen nicht ganz entsprechen.

---

500 [1908]), dass diese Gleichungen nur Näherungsausdrücke der Duhem-Margulesschen Differentialgleichung bilden, und somit zu keinen Schlussfolgerungen über die Art der gegenseitigen Einwirkung der Komponenten eines binären Flüssigkeitsgemisches berechtigen können.

[1]) Ann. d. l'École normale sup. [3] **4**, 9 (1887); [3] **6**, 153 (1889); Dissolutions et Mélanges. Lille 1894.

[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. [2] **104**, 1243 (1895).

[3]) Phil. Mag. [5] **40**, 402 (1895).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **5**, 133 (1890) und in der „Kontinuität". Leipzig 1900. **2.**

[5]) Theoretische Chemie 1893, 101.

[6]) In Ostwalds Lehrbuch d. allgem. Chemie (2. Aufl.) **3**, 639 (1899).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 321 (1898).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 178 (1900).

[9]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 569 (1906).

[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900); **46**, 21 (1903) und ausführlicher in Prace Matematyczno-fizyczne **13**, 11 (1902).

[11]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **3**, 619 (1899).

Somit hatte ich den neuen Versuch, mit Hilfe der Duhemschen Gleichung einen Querschnitt durch die Gestaltenmannigfaltigkeit der Dampfdruckkurven zu legen, mittels der ihr von Margules gegebenen Integralform ausgeführt.

4. Die Margulessche Integralgleichung und die physikalische Bedeutung ihrer Koeffizienten.

Als allgemeine Auflösung der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x_1)} \tag{1}$$

hatte Margules[1]) folgende zwei Funktionen aufgestellt:

$$p_1 = P_1 x_1^{\alpha_0} e^{\alpha_1 (1 - x_1) + \frac{\alpha_2}{2} (1 - x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1 - x_1)^3 + \cdots},$$

$$p_2 = P_2 (1 - x_1)^{\beta_0} e^{\beta_1 x_1 + \frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3 + \cdots}, \tag{2}$$

in denen $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ und $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3 \ldots$ konstante Koeffizienten bedeuten. Zufolge der Differentialgleichung (1) bestehen zwischen diesen Koeffizienten die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \beta_0 &= \alpha_0 - \alpha_1 & \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \cdots, \\ \beta_1 &= - \alpha_1 & \beta_3 &= - \alpha_3 - 2\alpha_4 - 3\alpha_5 - \cdots \end{aligned} \tag{3}$$

Weitere Beziehungen zwischen diesen Koeffizienten ergeben sich, wenn man auf Grund der experimentellen Erfahrungen gewisse Voraussetzungen über den Verlauf der Partialdruckkurven macht.

Logarithmiert man die beiden Gleichungen (2) und differenziert sie hierauf nach x, so folgen als Gleichungen der Tangenten an die Partialdruckkurven:

$$\begin{aligned} \frac{dp_1}{dx_1} &= \frac{p_1}{x_1} \{\alpha_0 - \alpha_1 x_1 - \alpha_2 x_1 (1 - x) - \cdots\} \\ \frac{dp_2}{dx_1} &= \frac{p_2}{1 - x_1} \{- \beta_0 + \beta_1 (1 - x_1) + \beta_2 (1 - x_1) x_1 + \cdots\}. \end{aligned} \tag{4}$$

Wird in denselben $x_1 = 0$, resp. $= 1$ gesetzt, so folgt:

$$\left(\frac{dp_2}{dx_1}\right)_0 = -(\beta_0 - \beta_1) P_2 \quad \text{und} \quad \left(\frac{dp_1}{dx_1}\right)_1 = (\alpha_0 - \alpha_1) P_1. \tag{5}$$

Nun darf man für verdünnte Lösungen die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes voraussetzen, welches besagt, dass die Erniedrigung des Partialdruckes des Lösungmittels direkt proportional der Molekelzahl des

---

[1]) Loc. cit.

aufgelösten Stoffes ist. In analytischer Formulierung lautet diese Bedingung folgendermassen:

$$\left(\frac{dp_2}{dx_1}\right)_{x_1=0} = -P_2 \quad \text{und} \quad \left(\frac{dp_1}{dx_1}\right)_{x_1=1} = P_1 . \tag{6}$$

Aus den Gleichungen (3), (5) und (6) folgt nun:

$$\alpha_0 = \beta_0 = 1 \quad \text{und} \quad \alpha_1 = \beta_1 = 0 . \tag{7}$$

Setzt man diese letzte Bedingung in die ursprünglichen Gleichungen (2) ein, so nehmen dieselben folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} p_1 &= P_1 x_1 e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3 + \cdots} \\ p_2 &= P_2(1-x_1) e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3 + \cdots} \end{aligned} \tag{8}$$

Eine weitere Bedingung ergibt sich, falls die flüssige Phase für jedes Mischungsverhältnis der beiden Komponenten homogen bleiben soll. Dann dürfen die beiden Partialdruckkurven keine Kulminationen aufweisen, d. h. für keinen Wert von x_1 darf $\frac{dp_1}{dx_1}$ sowie $\frac{dp_2}{dx_1}$ gleich Null werden. Dies ergibt folgende Ergänzungsbedingungen:

$$\begin{aligned} 1 - \alpha_2 x_1(1-x_1) - \alpha_3 x_1(1-x_1)^2 - \cdots &> 0 \\ 1 - \beta_2(1-x_1)x_1 - \beta_3(1-x_1)x_1^2 - \cdots &> 0 . \end{aligned} \tag{9}$$

Was nun die konstanten Koeffizienten α und β anbetrifft, so hatte seinerzeit Kohnstamm[1]) behauptet, dass sich der physikalische Sinn derselben „selbstverständlich" nicht ermitteln lässt. So schlimm ist es damit nicht bestellt. Um die physikalische Bedeutung dieser Konstanten darzutun, genügt es, folgende Operationen auszuführen: Man differenziere die Gleichungen (8) nach x_1 und setze in den erhaltenen Differenzialkoeffizienten $x_1 = 0$ resp. $= 1$. Dies ergibt folgende zwei Tangentengleichungen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp_1}{dx_1}\right)_{x_1=0} &= P_1 e^{\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \cdots} \\ \left(\frac{dp_2}{dx_1}\right)_{x_1=1} &= -P_2 e^{\frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \cdots} , \end{aligned} \tag{10}$$

die nichts andres als einen analytischen Ausdruck des bekannten Absorptionsgesetzes von Henry darstellen. Die in diesen Gleichungen auftretenden konstanten Faktoren:

$$e^{\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \cdots} = a \quad \text{und} \quad e^{\frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3}} = b \ldots . \tag{11}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 51 (1901).

haben die Bedeutung von relativen Verteilungs- resp. Löslichkeitskoeffizienten. Dies ist folgendermassen zu verstehen. Bedeuten C_1' und C_1'' die Konzentrationen (Dichten) der reinen Komponente 1 in der flüssigen, resp. gasförmigen Phase C_2' und C_2'' die entsprechenden Konzentrationen der Komponente 2, ferner c_1', c_1'' und c_2', c_2'' die Konzentrationen derselben Komponenten in den binären Gemischen, so ist im allgemeinen:

$$\frac{c_1''}{c_1'} \gtrless \frac{C_1''}{C_1'} \quad \text{und} \quad \frac{c_2''}{c_2'} \gtrless \frac{C_2''}{C_2'},$$

und wenn das Konzentrationsverhältnis für die reinen Komponenten gleich Eins gesetzt wird, d. h.:

$$\frac{C_1''}{C_1'} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{C_2''}{C_2'} = 1,$$

dann wird:

$$\frac{c_1''}{c_1'} \gtrless 1 \quad \text{und} \quad \frac{c_2''}{c_2'} \gtrless 1. \tag{12}$$

Nun stellen die konstanten Faktoren a und b der Gleichungen (10) nichts andres als diese relativen Löslichkeitskoeffizienten dar, d. h. es ist:

$$a = \frac{c_1''}{c_1'} \quad \text{und} \quad b = \frac{c_2''}{c_2'} \tag{13}$$

und dementsprechend:

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \cdots\right) = \ln\left(\frac{c_1''}{c_1'}\right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \cdots\right) = \ln\left(\frac{c_2''}{c_2'}\right). \tag{14}$$

Durch die Grösse dieser relativen Löslichkeitskoeffizienten wird der Charakter der Partialdruck- und somit auch der Totaldruckkurven binärer Gemische vollkommen bestimmt.

Verschwinden nämlich die Koeffizienten $\alpha_2, \alpha_3 \ldots.$, also auch $\beta_2, \beta_3 \ldots.$, dann wird $a = b = 1$ und $\frac{c_1''}{c_1'} = \frac{c_2''}{c_2'} = 1$, d. h. das Konzentrationsverhältnis der betreffenden Komponenten in der Gas- und Flüssigkeitsphase der Gemische wird identisch mit dem entsprechenden Konzentrationsverhältnis für die reinen Komponenten. Es werden also:

$$\frac{c_1''}{c_1'} = \frac{C_1''}{C_1'} \quad \text{und} \quad \frac{c_2''}{c_2'} = \frac{C_2''}{C_2'}.$$

Die Gleichungen der Partialdruckkurven (8) nehmen für diesen Fall die Gestalt:

$$p_1 = P_1 x_1 \quad \text{und} \quad p_2 = P_2(1 - x_1) \tag{15}$$

an, d. h. sie verlaufen geradlinig und ebenso geradlinig verläuft auch die Totaldruckkurve der Gemische (neutrale Kurven).

Wird:

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \cdots > 0 \quad \text{und} \quad \frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \cdots > 0,$$

also:

$$a > 1 \quad \text{und} \quad b > 1,$$

dann ist:

$$\frac{c_1''}{c_1'} > \frac{C_1''}{C_1'} \quad \text{und} \quad \frac{c_2''}{c_2'} > \frac{C_2''}{C_2'}.$$

Beide Partialdruckkurven $p_1 = f(x_1)$ und $p_2 = \varphi(x_1)$ verlaufen in ihrer ganzen Ausdehnung oberhalb der Verbindungslinie der Punkte $p_1 = 0$ für $x_1 = 0$ und $p_1 = P_1$ für $x_1 = 1$, resp: $p_2 = P_2$ für $x_1 = 0$ und $p_2 = 0$ für $x_1 = 1$. Beide sind also positiv und demnach muss auch die resultierende Totaldampfdruckkurve positiv sein.

Für den Fall:

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \cdots < 0, \quad \frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \cdots < 0$$

hat man:

$$a < 1, \quad b < 1$$

und:

$$\frac{c_1''}{c_1'} < \frac{C_1''}{C_1'}, \quad \frac{c_2''}{c_2'} < \frac{C_2''}{C_2'}.$$

Die beiden Partialdruckkurven verlaufen in ihrer ganzen Ausdehnung unterhalb der genannten Verbindungslinie, sind demnach negativ, und ebenso negativ ist auch die Totaldampfdruckkurve der Gemische.

Nun ist es denkbar, dass gleichzeitig:

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \cdots > 0, \quad \text{und} \quad \frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \cdots < 0$$

sind, d. h:

$$a > 1, \quad b < 1,$$

und:

$$\frac{c_1''}{c_1'} > \frac{C_1''}{C_1'}, \quad \frac{c_2''}{c_2'} < \frac{C_2''}{C_2'}.$$

In diesem Falle würde die eine Partialdruckkurve positiv, die andre dagegen negativ sein, und die resultierende Totaldruckkurve würde einen teilweise positiven, teilweise aber negativen Verlauf haben.

Setzt man, der Einfachheit wegen, die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten einander gleich, also $P_1 = P_2$, dann ergeben sich aus der Betrachtung dieser Löslichkeitsverhältnisse der Dämpfe der einzelnen Komponenten in ihren flüssigen Gemischen vier Typen von Totaldampfdruckkurven, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind.

Aus obigen Ausführungen folgt unmittelbar, dass die Gestalten der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische, im Falle dass $P_1 = P_2$ wird, ausschliesslich durch die Grösse der relativen Löslichkeitskoeffizienten

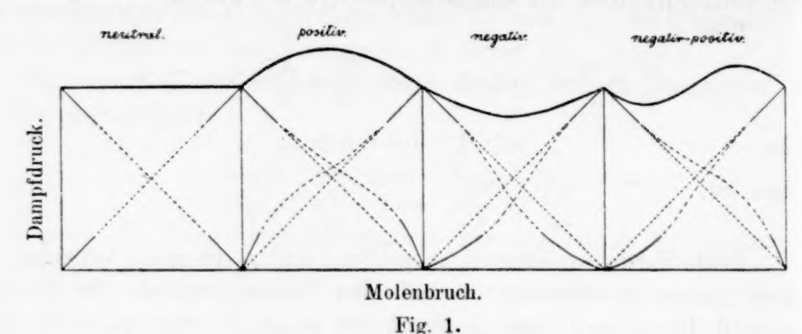


Fig. 1.

der Dämpfe der beiden Komponenten in ihren flüssigen Gemischen bestimmt werden. Falls aber P_1 von P_2 verschieden ist, so hat auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven einen massgebenden Einfluss noch das Verhältnis von P_1 zu P_2.

5. Typen der Partialdruckkurven, die sich aus den Margulesschen Integralgleichungen ableiten lassen.

In den Gleichungen (8) für p_1 und p_2 treten die Dampfdrucke der reinen Komponenten P_1 und P_2 als konstante Faktoren auf. Ihre absoluten Beträge haben demnach keinen Einfluss auf die Grösse der Konstanten α und β. Es ist also für die analytische Behandlung der Partialdrucke p_1 und p_2 vollkommen gleichgültig, in was für Einheiten man dieselben ausdrücken wird. Gewöhnlich wird die Grösse der Totaldrucke und auch der Partialdampfdrucke in Millimetern Quecksilber angegeben. Man kann aber die Partialdrucke auch in Bruchteilen der Dampfdrucke der reinen Komponenten ausdrücken, und wird dann statt mit wirklichen mit sogenannten reduzierten Partialdrucken π_1 und π_2 operieren, wobei:

$$\pi_1 = \frac{p_1}{P_1}, \qquad \pi_2 = \frac{p_2}{P_2} \tag{16}$$

und:

$$\frac{p_1}{P_1} = \pi_1 = x_1 e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3 + \cdots}$$

$$\frac{p_2}{P_2} = \pi_2 = (1-x_1) e^{\frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3 + \cdots} \tag{17}$$

Diese neue Ausdruckweise bietet verschiedene Vorteile, weshalb wir sie im folgenden behalten werden.

Weiter wollen wir die Betrachtungen über den Einfluss der Koeffizienten α und β auf die Gestalten der Partialdruckkurven auf Gleichungen beschränken, in denen nur zwei solche Konstanten, also nur α_2 und α_3, resp. β_2 und β_3 auftreten. Dies vorausgesetzt, können wir folgende drei Haupttypen von Partialdruckkurven unterscheiden:

1. Wird $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$, also auch $\beta_2 = \beta_3 = 0$, dann nehmen die beiden Gleichungen (17) die einfache Gestalt:

$$\pi_1 = x_1 \text{ und } \pi_2 = (1 - x_1) \tag{18}$$

an, d. h. die beiden reduzierten Partialdruckkurven nehmen die Gestalt gerader Linien an, die einander unter dem Winkel von 45° schneiden. Sie sind also symmetrisch gegen die Mittelordinate $x_1 = (1 - x_1) = 0{\cdot}5$ orientiert.

2. Ist $\alpha_2 \gtrless 0$ und $\alpha_3 = 0$, dann muss gemäss der Differentialgleichung (1) $\beta_3 = 0$ und $\beta_2 = \alpha_2$ sein. Wegen dieser letzten Bedingung sind die beiden reduzierten Partialdruckkurven identisch und auch symmetrisch gegen die Mittelordinate orientiert. Je nach dem Vorzeichen von α_2 können sie positive oder negative Kurven darstellen, die durch Drehung um die Mittelordinate zur Deckung gebracht werden.

3. Ist schliesslich $\alpha_2 \gtrless 0$ und $\alpha_3 \gtrless 0$, dann muss auch $\beta_3 \gtrless 0$ sein, aber nicht notwendig β_2, das auch gleich Null werden kann. Da nun β_3 das entgegengesetzte Vorzeichen von α_3 hat, so sind die beiden korrespondierenden Partialdruckkurven im allgemeinen asymmetrisch gegen die Mittelordinate und sie können sogar einen ganz verschiedenen Habitus aufweisen.

Dies ist selbstverständlich der allgemeinste und zugleich auch der verbreitetste Typus von Dampfdruckkurven. Es genügt, die Löslichkeitsverhältnisse der Dämpfe in den binären Gemischen zu überblicken, um zu der Überzeugung zu kommen, dass die Löslichkeit des Dampfes eines gegebenen Stoffes 1 in dem flüssigen Stoffe 2 nur zufällig mit der Löslichkeit des Dampfes des Stoffes 2 in der Flüssigkeit 1 übereinstimmen kann. Im allgemeinen werden diese Löslichkeiten mehr oder weniger voneinander verschieden sein.

Diese Einteilung der Partialdruckkurven in drei Haupttypen scheint den tatsächlich bestehenden Verhältnissen vollkommen zu entsprechen. In meiner ersten Mitteilung über die Dampfdrucke binärer Gemische[1]) hatte ich im ganzen 13 Flüssigkeitspaare untersucht. Davon wurde bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35,** 175 (1900).

zweien ein geradliniger Verlauf der Partialdruckkurven (I. Typus) nachgewiesen, und zwar bei Gemischen von Benzol mit Äthylenchlorid und Äthylenbromid mit Propylenbromid.

Symmetrische Partialdruckkurven (II. Typus) zeigten nur Gemische von Essigsäure mit Toluol $\left(\frac{\alpha_2}{2} = +0{\cdot}90\right)$ und Essigsäure mit Pyridin $\left(\frac{\alpha_2}{2} = -3{\cdot}64\right)$. Dagegen die übrigen neun Flüssigkeitspaare zeigten asymmetrische Partialdruckkurven (III. Typus), deren Verlauf nur mittels Gleichungen mit zwei Konstanten (α_2 und α_3) sich zahlenmässig wiedergeben liess.

Demnach trifft die von Ostwald[1]) gemachte Annahme, dass die Partialdruckkurven binärer Gemische stets symmetrisch verlaufen müssen, nicht allgemein zu. Im Gegenteil bilden die symmetrischen Partialdruckkurven nur einen besondern Fall der asymmetrischen.

Was nun die asymmetrischen Partialdruckkurven anbetrifft, so können dieselben ihrerseits noch in zwei Untergruppen eingeteilt werden, je nachdem die Koeffizienten α_2 und α_3 das gleiche oder entgegengesetzte Vorzeichen haben. Im ersten Falle werden beide korrespondierende Partialdruckkurven positiv, falls $\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} > 0$ ist, und negativ, falls $-\frac{\alpha_2}{2} - \frac{\alpha_3}{3} < 0$ ist. Zugleich werden beide Kurven vom gleichen Typus sein.

Im zweiten Falle wird es aber von der relativen Grösse der einzelnen Koeffizienten α_2 und α_3 abhängen, ob beide Partialdruckkurven denselben oder verschiedenen Typus aufweisen werden. Denn es kann bei $\frac{\alpha_2}{2} - \frac{\alpha_3}{3} < 0$ die erste Kurve negativ, dagegen die zweite, wegen $\frac{\alpha_2}{2} - \frac{\alpha_3}{6} > 0$, positiv ausfallen. Ebenso kann bei $-\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} > 0$ die erste Kurve positiv und die zweite, wegen $-\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} < 0$, negativ sein.

Dass derartige Kombinationen möglich sind, scheint das Flüssigkeitspaar Wasser mit Pyridin zu beweisen. Für dasselbe hatte ich nämlich beobachtet, dass die Partialdruckkurve des Pyridins teilweise negativ, teilweise aber positiv verläuft, wogegen die Partialdruckkurve des Wassers einen nur positiven Verlauf hat.

Aus der Kombination zweier derartiger Partialdruckkurven, von denen die eine positiv, die andre aber negativ ist, können Total-

[1]) Lehrbuch d. allgem. Chemie **3**, 642 (1899).

dampfdruckkurven mit einem Maximum neben einem Minimum oder mit einem Wendepunkt neben einem Minimum, resp. Maximum resultieren. Ein Beispiel hiervon würde zurzeit nur das von Caubet untersuchte System $CH_3 + SO_4$ bieten.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Kapitels zusammen, so sehen wir, dass man alle Partialdruckkurven in zwei grosse Klassen, die symmetrischen und asymmetrischen, einteilen kann. Die symmetrischen zerfallen ihrerseits in neutrale[1]), positive und negative, die asymmetrischen dagegen in gleichartige und ungleichartige. Die gleichartigen können paarweise positiv oder negativ sein, dagegen die ungleichartigen bilden Kombinationen negativer Kurven mit positiven.

6. Berechnung einiger Partial- und Totaldampfdruckkurven für homogene binäre Gemische.

Um ein anschauliches Bild von den eben geschilderten Partialdruckverhältnissen binärer Gemische zu erhalten und zugleich mich über den Einfluss der Partialdruckkurven auf die Gestalt der resultierenden Totaldampfdruckkurve zu orientieren, hatte ich mittels der Margulesschen Integralgleichungen gegen hundert Partial- und Totaldampfdruckkurven berechnet, indem in systematischer Folge den Koeffizienten α_2 und α_3 bestimmte Zahlenwerte erteilt wurden. Von diesem grossen Zahlenmaterial will ich hier nur einige wenige Beispiele anführen, die besonders geeignet sind, das vorhin Gesagte prägnant zum Ausdruck zu bringen. Selbstverständlich eignen sich dazu vor allem solche Kurven die mit grossen Zahlenwerten der Koeffizienten α_2, α_3 berechnet wurden, also Kurven, denen man in der Praxis nur selten begegnen wird.

Die betreffenden Rechnungen wurden mittels der reduzierten Gleichungen (17) derart ausgeführt, dass man für die Koeffizienten α_2, α_3 bestimmte Zahlenwerte festsetzte und dann für neun verschiedene Werte des Molenbruches x_1 die zugehörigen reduzierten Partialdrucke π_1 und π_2 berechnete, deren Summe die entsprechenden Totaldrucke π ergab. Die Zusammensetzung der Gasphase (des Dampfes) x_2 ergab sich nun

$$\text{aus dem Verhältnis } \frac{\pi_1}{\pi} = x_2, \text{ resp. } \frac{\pi_2}{\pi} = (1 - x_2).$$

Aus diesen Daten wurden dann die entsprechenden Kurven konstruiert.

In folgenden Tabellen 2 — 9 sind alle nötigen Zahlen unter den bereits erläuterten Bezeichnungen angeführt, wobei durch $P_1 : P_2$ das Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponenten der Gemische angezeigt wurde.

[1]) Als neutrale will ich, in Anlehnung an die Roozeboomsche Klassifikation, die geradlinig verlaufenden Partialdruckkurven bezeichnen.

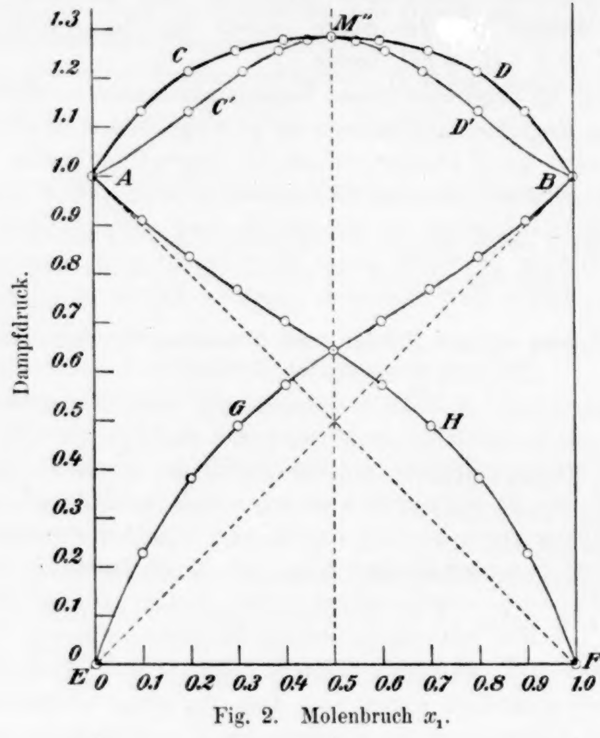


Fig. 2. Molenbruch x_1.

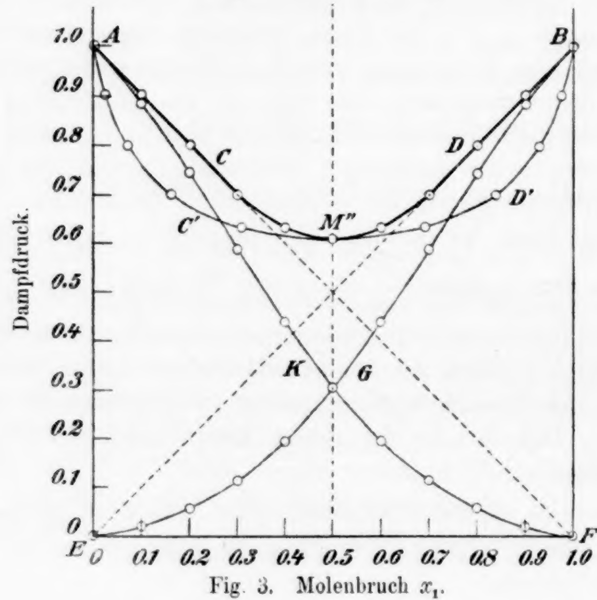


Fig. 3. Molenbruch x_1.

a) Symmetrische Partialdruckkurven.

Tabelle 2. Positive Kurven. — Tabelle 3. Negative Kurven.

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2} = +1, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1 : P_2 = 1$				$\frac{\alpha_2}{2} = -2, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1 : P_2 = 1$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0
2	0·1	0·2248	0·9088	1·1336	0·1983	0·0198	0·8820	0·9018	0·0017
3	0·2	0·3793	0·8328	1·2121	0·3129	0·0556	0·7386	0·7942	0·0081
4	0·3	0·4897	0·7660	1·2557	0·3900	0·1126	0·5846	0·6972	0·0259
5	0·4	0·5735	0·7042	1·2777	0·4489	0·1947	0·4357	0·6304	0·0661
6	0·5	0·6421	0·6421	1·2842	0·5000	0·3033	0·3033	0·6066	0·1432
7	0·6	0·7042	0·5735	1·2777	0·5511	0·4357	0·1947	0·6304	0·2696
8	0·7	0·7660	0·4897	1·2557	0·6100	0·5846	0·1126	0·6972	0·4464
9	0·8	0·8328	0·3793	1·2121	0·6871	0·7386	0·0556	0·7942	0·6549
10	0·9	0·9088	0·2248	1·1336	0·8017	0·8820	0·0198	0·9018	0·8561
11	1·0	1·0	0·0	1·0	1·0	1·0	0·0	1·0	1·0

Aus den Figg. 2 und 3 ist ersichtlich, dass Kombinationen zweier symmetrischer Partialdruckkurven nur Totaldampfdruckkurven mit einem einzigen ausgezeichneten Punkt, einem Maximum oder Minimum, ergeben können. Wird auch die Bedingung (9) der Homogenität der flüssigen Phase fallen gelassen, und werden α_2 grössere Zahlenwerte als 4 erteilt, so resultieren auch dann Totaldampfdruckkurven mit einem einzigen ausgezeichneten Punkt. Demnach lässt sich der von Ostwald beschriebene Fall C[1]), welcher durch zwei Maxima und ein dazwischen liegendes Minimum gekennzeichnet ist, durch Kombinationen lauter symmetrischer Partialdruckkurven nicht erzielen.

b) Asymmetrische Partialdruckkurven gleichen Typus.

Tabelle 4. Positive Kurven. — Tabelle 5. Negative Kurven.

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2} = 0, \frac{\alpha_3}{3} = +2, P_1 : P_2 = 1$				$\frac{\alpha_2}{2} = 0, \frac{\alpha_3}{3} = -5, P_1 : P_2 = 1$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0
2	0·1	0·4295	0·9255	1·3550	0·3171	0·0026	0·8390	0·8416	0·0031
3	0·2	0·5568	0·8876	1·4444	0·3855	0·0154	0·6169	0·6323	0 0244
4	0·3	0·5958	0·8688	1·4646	0·4067	0·0540	0·4080	0·4620	0·1169
5	0·4	0·6163	0·8533	1·4696	0·4193	0·1358	0·2488	0·3846	0·3531
6	0·5	0·6421	0·8245	1·4666	0 4377	0·2676	0·1432	0·4108	0·6515
7	0·6	0·6821	0·7649	1·4470	0·4713	0·4357	0·0791	0·5148	0·8463
8	0·7	0·7387	0·6570	1·3957	0·5293	0·6116	0·0423	0·6539	0·9354
9	0·8	0·8128	0·4899	1·3027	0·6241	0·7686	0·0213	0·7899	0·9729
10	0·9	0·9018	0·2643	1·1661	0·7732	0·8954	0·0088	0·9042	0·9902
11	1·0	1·0	0·0	1·0	1·0	1·0	0·0	1·0	1·0

[1]) Lehrbuch d. allgem. Chemie 3, 618 (1900).

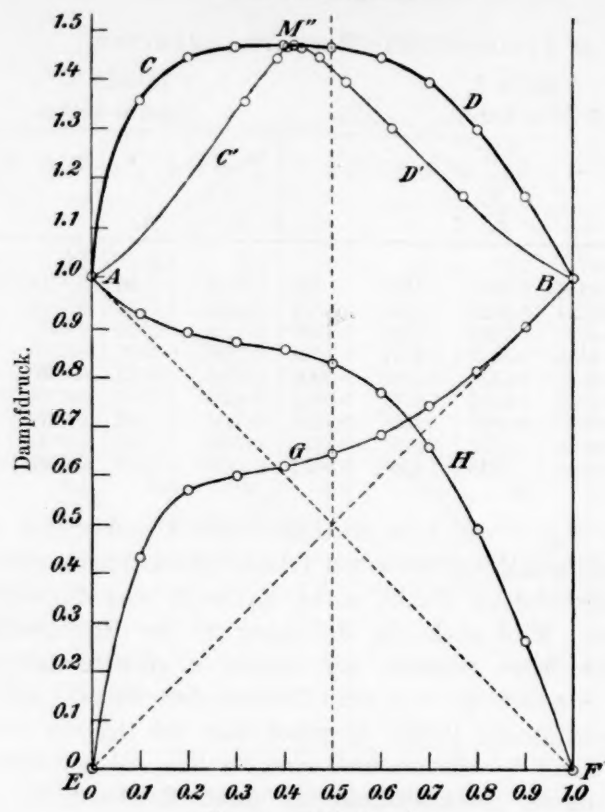


Fig. 4. Molenbruch x.

Auch asymmetrische Partialdruckkurven gleichen Typus können nur Totaldampfdruckkurven mit einem einzigen ausgezeichneten Punkt ergeben.

c) Asymmetrische Partialdruckkurven verschiedenen Typus.

Tabelle 6. Positive mit negativ-positiver Kurve. — Tabelle 7. Zwei negativ-positive Kurven.

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2} = +3,\ \frac{\alpha_3}{3} = -3,\ P_1 : P_2 = 1$				$\frac{\alpha_2}{2} = +3,\ \frac{\alpha_3}{3} = -4,\ P_1 : P_2 = 1$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0
2	0·1	0·1275	0·8892	1·0167	0·1257	0·0615	0·8768	0·9383	0·0656
3	0·2	0·2936	0·7718	1·0654	0·2755	0·1760	0·7326	0·9086	0·1936
4	0·3	0·4662	0·6633	1·1295	0·4129	0·3309	0·5954	0·9263	0·3573
5	0·4	0·6163	0·5720	1·1883	0·5186	0·4965	0·4796	0·9761	0·5088
6	0·5	0·7276	0·5000	1·2276	0·5928	0·6421	0·3894	1·0315	0·6226
7	0·6	0·8004	0·4457	1·2461	0·6424	0·7508	0·3223	1·0731	0·6997
8	0·7	0·8455	0·4025	1·2480	0·6775	0·8230	0·2719	1·0949	0·7515
9	0·8	0·8806	0·3557	1·2363	0·7124	0·8736	0·2273	1·1009	0·7936
10	0·9	0·9245	0·2643	1·1888	0·7775	0·9237	0·1626	1·0863	0·8502
11	1·0	1·0	0·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0

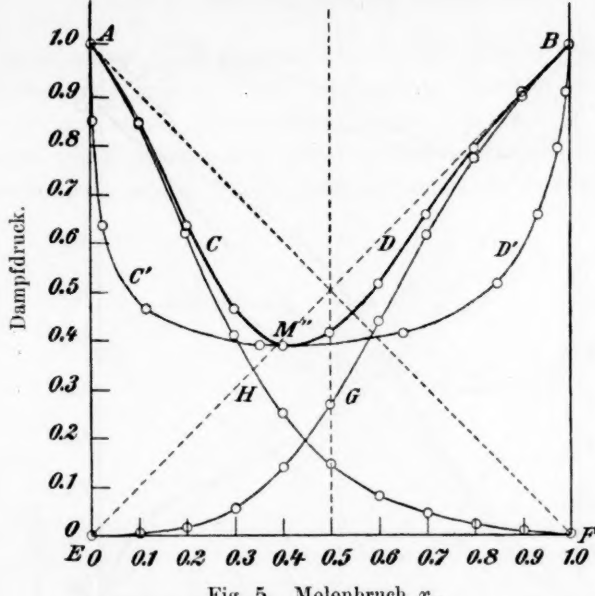


Fig. 5. Molenbruch x_1.

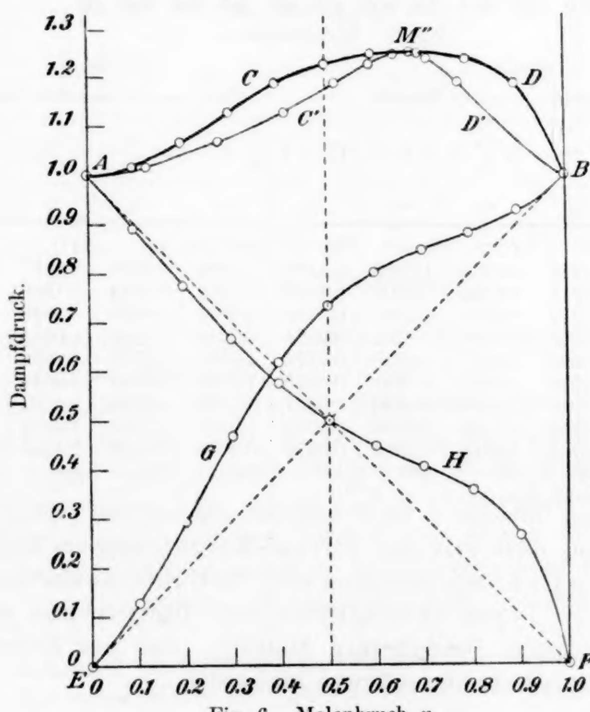


Fig. 6. Molenbruch x_1.

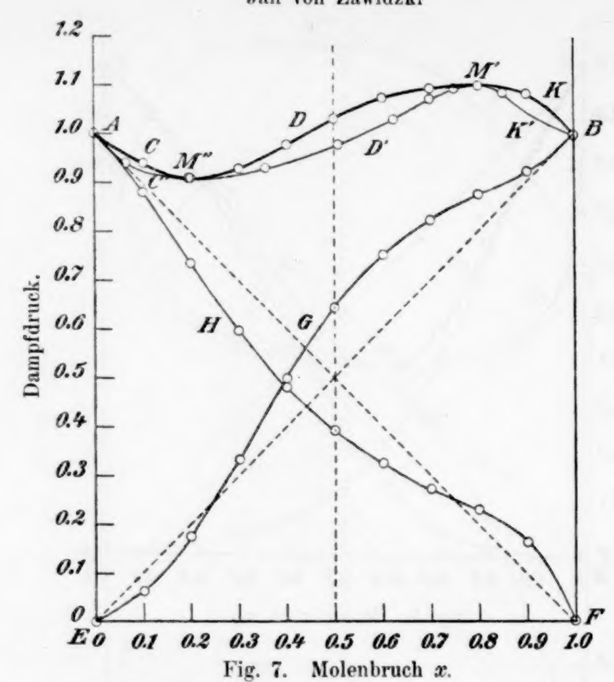


Fig. 7. Molenbruch x.

Tabelle 8. Zwei positiv-negative Kurven. — Tabelle 9. Zwei positiv-negative Kurven.

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2} = -3,\ \frac{\alpha_3}{3} = +4,\ P_1 : P_2 = 1$				$\frac{\alpha_2}{2} = +9,\ \frac{\alpha_3}{3} = -12,\ P_1 : P_2 = 1$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0
2	0·1	0·1626	0·9237	1·0863	0·1496	0·0233	0·8324	0·8557	0·0272
3	0·2	0·2273	0·8736	1·1009	0·2065	0·1362	0·6144	0·7506	0·1815
4	0·3	0·2719	0·8231	1·0950	0·2483	0·4024	0·4305	0·8329	0·4832
5	0·4	0·3223	0·7508	1·0731	0·3004	0·7649	0·3065	1·0714	0·7139
6	0·5	0·3894	0·6421	1·0315	0·3776	1·0590	0·2362	1·2952	0·8174
7	0·6	0·4796	0·4965	0·9761	0·4915	1·1750	0·2092	1·3842	0·8487
8	0·7	0·5953	0·3309	0·9262	0·6427	1·1390	0·2237	1·3627	0·8354
9	0·8	0·7326	0·1760	0·9086	0·8063	1·0420	2·2936	1·3356	0·7800
10	0·9	0·8768	0·0615	0·9383	0·9346	0·9729	0·4296	1·4025	0·6939
11	1·0	1·0	0·0	1·0	1·0	1·0	0·0	1·0	1·0

Aus diesen Tabellen 6 bis 9 und den zugehörigen Figg. 6 bis 9 folgt vor allem, dass mit der Duhem-Margulesschen Differentialgleichung (1) Kombinationen von Partialdruckkurven ganz verschiedenen Typus verträglich sind. Dadurch wird die von Ostwald aufgestellte Beschränkung hinfällig, „dass nur Kurven von gleichem Typus gleichzeitig auftreten können“[1]).

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch d. allgemeinen Chemie **3**, 642.

Weiter zeigen obige Figuren, dass Kombinationen positiver Partialdruckkurven mit negativ-positiven Totaldampfdruckkurven mit einem Maximum- und einem Wendepunkt ergeben können (Fig. 6). Dagegen resultieren aus Kombinationen positiv-negativer Partialdruckkurven mit negativ-positiven solche Totaldampfdruckkurven, in welchen gleichzeitig

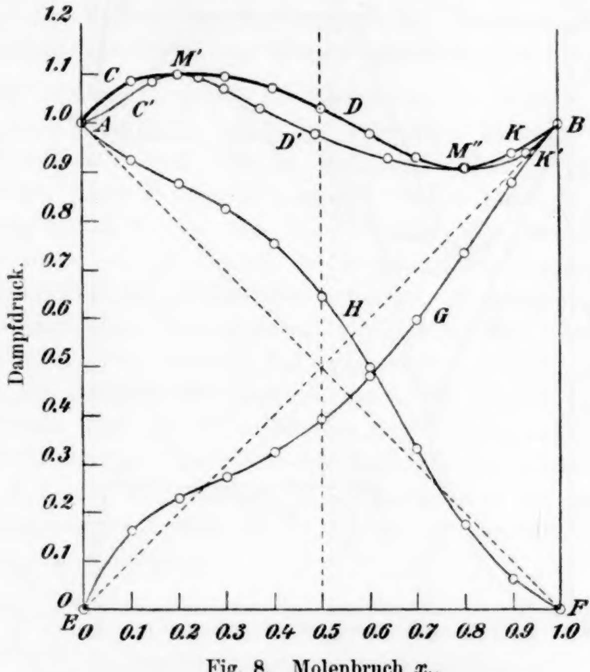


Fig. 8. Molenbruch x_1.

zwei ausgezeichnete Punkte, nämlich ein Maximum neben einem Minimum auftreten können (Figg. 7 und 8).

Die experimentelle Erforschung der Dampfdruckverhältnisse binärer Gemische ist bis jetzt noch zu wenig vorgeschritten, damit wir diese letzten Typen von Totaldampfdruckkurven durch geeignete Beispiele illustrieren könnten. Im ganzen sind ja nicht einmal 30 Totaldampfdruckkurven genau bestimmt worden! Das einzige bekannte Beispiel einer Kombination ungleichartiger Partialdruckkurven liefern die von mir untersuchten Pyridin—Wassergemische[1])[2]), in denen neben der po-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 196 (1900).

[2]) Ein zweites Beispiel bietet das von Makowiecki (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 216 [1908]) untersuchte System Aceton + Wasser, das neben der positiven Partialkurve des Acetons die negativ-positive des Wassers aufweist.

sitiven Partialdruckkurve des Wassers die negativ-positive des Pyridins auftritt[1]).

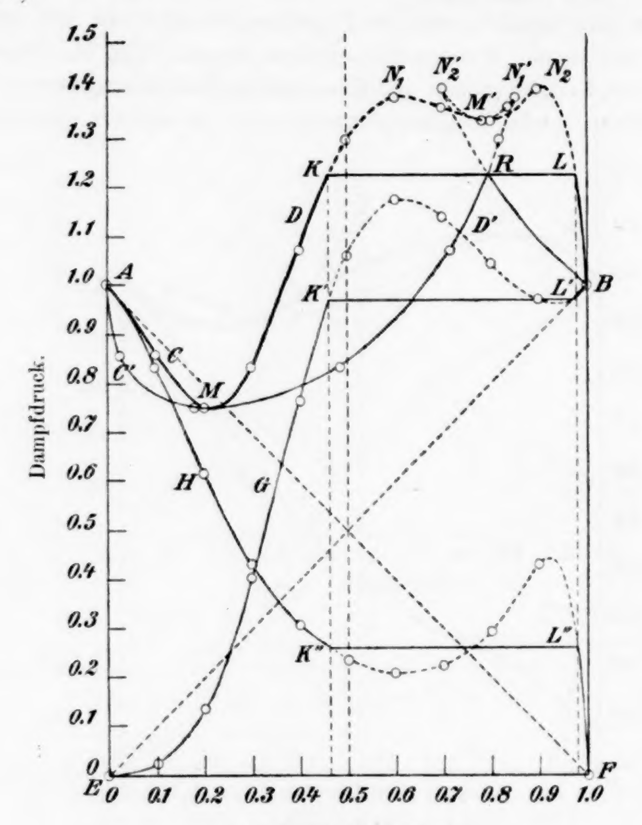


Fig. 9. Molenbruch x.

Obwohl die Besprechung der Partialdruckverhältnisse heterogener binärer Gemische für eine spätere Mitteilung reserviert sein soll, so habe ich dennoch in Tabelle 9 und Fig. 9 ein derartiges Gemisch angeführt, um zu zeigen, dass die Margulesschen Integralgleichungen auch diese komplizierten Dampfdruckverhältnisse zum Ausdruck bringen können. Die in Fig. 9 abgebildete Totaldampfdruckkurve $ACMDKRLB$

[1]) Kuenen (Theorie der Verdampfung und Verflüssigung. Leipzig 1906. S. 129) zählt noch folgende drei Flüssigkeitspaare auf, deren Totaldampfdruckkurven einen konkav-konvexen Verlauf aufweisen sollen, nämlich Wasser mit Methylalkohol, Amylen mit Äthylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff mit Nitrobenzol. Die betreffenden Messungen sind aber nicht genügend vollständig und exakt, um sich auf sie verlassen zu können.

zeigt in M ein Minimum und ausserdem den, dem heterogenen Gebiet entsprechenden, geradlinigen Teil KRL. Das charakteristische Merkmal heterogener Gemische, dass nämlich der Dampf der beiden koexistenten, flüssigen Phasen (K und L) dieselbe Zusammensetzung (R) aufweist, wird von dieser Kurve zum Ausdruck gebracht.

7. Über den Einfluss des Verhältnisses der Dampfdrucke reiner Komponenten auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische.

Die Analyse der Dampfdruckverhältnisse binärer Gemische abschliessend, erübrigt es noch der tatsächlich beobachteten konkreten Totaldampfdruckkurven kurz zu gedenken. Den Übergang von den reduzierten Dampfdruckkurven zu den reellen ermöglicht uns die Betrachtung des Einflusses, den das Verhältnis der Dampfdrucke reiner Komponenten auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische ausübt. Wir wollen diesen Einfluss an einigen konkreten Beispielen anschaulich demonstrieren, indem einige der früher berechneten Dampfdruckkurven für den Fall umgerechnet wurden, dass das Verhältnis der Dampfdrucke reiner Komponenten grösser als 1 wird. Zu dem Zwecke hatte ich die in Tabellen 2, 3, 7 und 8 angeführten Partialdruckwerte für das Verhältnis der Dampfdrucke reiner Komponenten gleich 2 und 3 umgerechnet ($P_1 : P_2 = 2$, resp. 3), und aus diesen Partialdrucken die in Figg. 10, 11, 12 und 13 dargestellten Totaldampfdruckkurven konstruiert.

Tabelle 10 (korresp. Tabelle 2).

Positive symmetrische Partialdruckkurven.

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2} = +1,\ \frac{\alpha_3}{3} = 0,\ P_1 : P_2 = 2$				$\frac{\alpha_2}{2} = +1,\ \frac{\alpha_3}{3} = 0,\ P_1 : P_2 = 3$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0
2	0·1	0·4496	0·9088	1·3584	0·3310	0·6744	0·9088	1·5832	0·4258
3	0·2	0·7586	0·8328	1·5914	0·4766	1·1379	0·8328	1·9707	0·5772
4	0·3	0·9794	0·7660	1·7454	0·5613	1·4691	0·7660	2·2351	0·6573
5	0·4	1·1470	0·7042	1·8512	0·6195	1·7205	0·7042	2·4247	0·7096
6	0·5	1·2842	0·6421	1·9263	0·6668	1·9263	0·6421	2·5684	0·7499
7	0·6	0·4084	0·5735	1·9819	0·7104	2·1126	0·5735	2·6861	0·7865
8	0·7	1·5320	0,4897	2·0217	0·7578	2·2980	0·4897	2·7877	0·8243
9	0·8	1·6656	0·3793	2·0449	0·8147	2·4984	0·3793	2·8777	0·8652
10	0·9	1·8176	0·2248	2·0424	0·8898	2·7264	0·2248	2·9512	0·9241
11	1·0	2·0	0·0	2·0	1·0	3·0	0·0	3·0	1·0

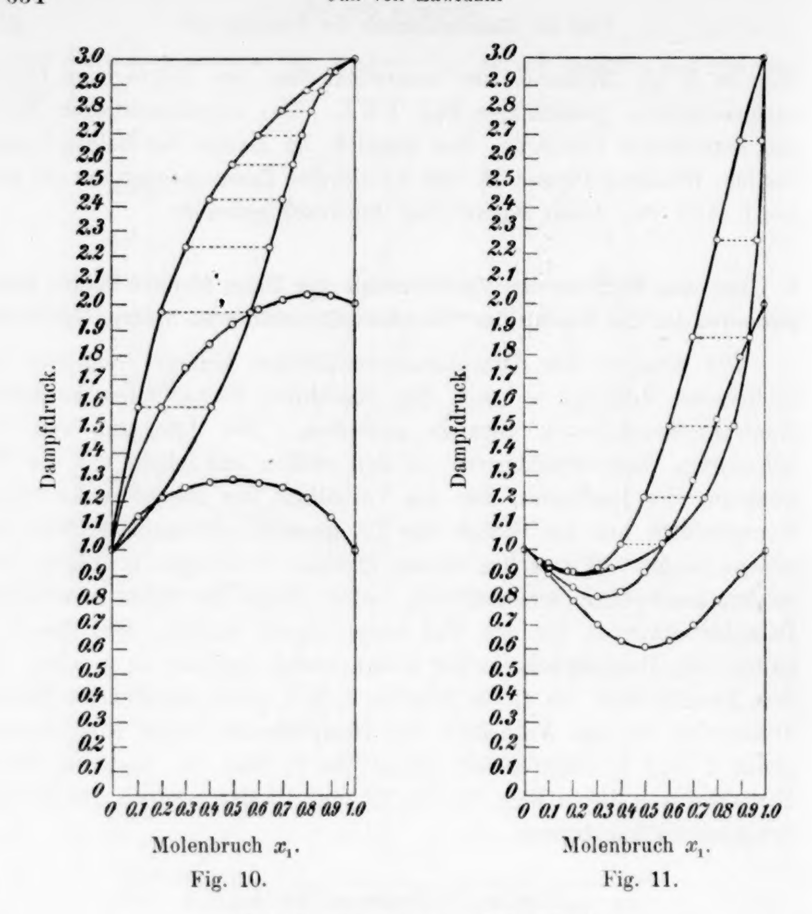


Fig. 10.

Fig. 11.

Tabelle 11 (korresp. Tabelle 3).

Negative symmetrische Partialdruckkurven.

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2} = -2,\ \frac{\alpha_3}{3} = 0,\ P_1:P_2 = 2$				$\frac{\alpha_2}{2} = -2,\ \frac{\alpha_3}{3} = 0,\ P_1:P_2 = 3$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·1
2	0·1	0·0396	0·8820	0·9216	0·0430	0·0594	0·8820	0·9414	0·0631
3	0·2	0·1112	0·7386	0·8498	0·1308	0·1668	0·7386	0·9054	0·1843
4	0·3	0·2252	0·5846	0·8098	0·2782	0·3378	0·5846	0·9224	0·3662
5	0·4	0·3894	0·4357	0·8251	0·4719	0·5841	0·4357	1·0198	0·5731
6	0·5	0·6066	0·3033	0·9099	0·6667	0·9099	0·3033	1·2133	0·7501
7	0·6	0·8714	0·1947	1·0661	0·8174	1·3071	0·1947	1·5018	0·8702
8	0·7	1·1692	0·1126	1·2818	0·9124	1·7538	0·1126	1·8664	0·9396
9	0·8	1·4772	0·0556	1·5328	0·9638	2·2158	0·0556	2·2714	0·9754
10	0·9	1·7640	0·0198	1·7838	0·9891	2·6460	0·0198	2·6658	0·9926
11	1·0	2·0	0·0	2·0	1·0	3·0	0·0	3·0	1·0

Tabelle 12 (korresp. Tabelle 7).

Positiv-negative Partialdruckkurven.

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2}=+3,\ \frac{\alpha_3}{3}=-4,\ P_1:P_2=2$				$\frac{\alpha_2}{2}=+3,\ \frac{\alpha_3}{3}=-4,\ P_1:P_2=3$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0
2	0·1	0·1230	0·8768	0·9998	0·1230	0·1845	0·8768	1·0613	0·1739
3	0·2	0·3520	0·7326	1·0846	0·3245	0·5280	0·7326	1·2606	0·4188
4	0·3	0·6618	0·5954	1·2572	0·5264	0·9927	0·5954	1·5881	0·6350
5	0·4	0·9930	0·4796	1·4726	0·6743	1·4895	0·4796	1·9691	0·7565
6	0·5	1·2842	0·3894	1·6736	0·7674	1·9263	0·3894	2·3157	0·8320
7	0·6	1·5016	0·3223	1·8239	0·8233	2·2524	0·3223	2·5747	0·8750
8	0·7	1·6460	0·2719	1·9179	0·8582	2·4690	2·2719	2·7409	0·9007
9	0·8	1·7472	0·2273	1·9745	0·8845	2·6208	0·2273	2·8481	0·9202
10	0·9	1·8474	0·1626	2·0100	0·9189	2·7711	0·1626	2·9337	0·9448
11	1·0	2·0	0·0	2·0	1·0	3·0	0·0	3·0	1·0

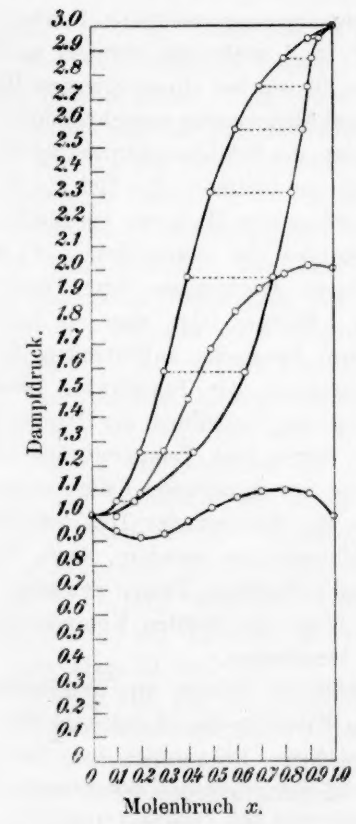


Fig. 12.

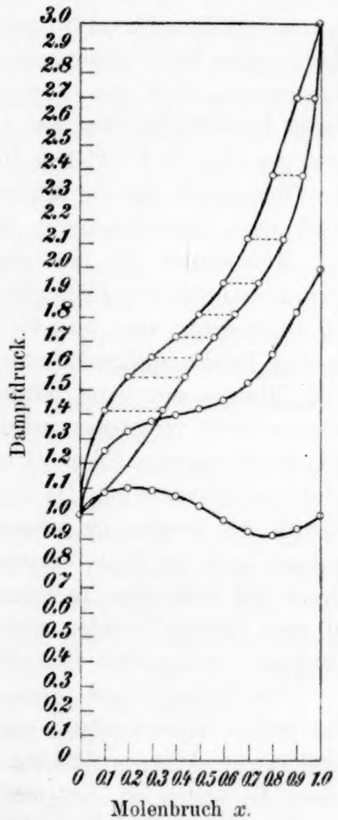


Fig. 13.

Tabelle 13 (korresp. Tabelle 8).
Positiv-negative Partialdruckkurven.

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2}=-3,\ \frac{\alpha_3}{3}=+4,\ P_1:P_2=2$				$\frac{\alpha_2}{2}=-3,\ \frac{\alpha_3}{3}=+4,\ P_1:P_2=3$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0
2	0·1	0·3252	0·9237	1·2489	0·2604	0·4878	0·9237	1·4115	0·3456
3	0·2	0·4546	0·8736	1·3282	0·3423	0·6819	0·8736	1·5555	0·4384
4	0·3	0·5438	0·8231	1·3669	0·3978	0·8157	0·8231	1·6388	0·4978
5	0·4	0·6446	0·7508	1·3954	0·4619	0·9669	0·7508	1·7177	0·5630
6	0·5	0·7788	0·6421	1·4209	0·5480	1·1682	0·6421	1·8103	0·6454
7	0·6	0·9592	0·4965	1·4557	0·6589	1·4388	0·4965	1·9353	0·7432
8	0·7	1.1906	0·3309	1·5215	0·7832	1·7859	0·3309	2·1168	0·8435
9	0·8	1·4652	0·1760	1·6412	0·8932	2·1978	0·1760	2·3738	0·9260
10	0·9	1·7536	0·0615	1·8151	0·9658	2·6304	0·0615	2·6919	0·9772
11	1·0	2·0	0·0	2·0	1·0	3·0	0·0	3·0	1·0

Wie aus diesen Kurven zu ersehen ist, werden die in den reduzierten Totaldampfdruckkurven auftretenden ausgezeichneten Punkte durch Änderungen des Verhältnisses $P_1:P_2 \gtrless 1$ mehr oder weniger nach den Abszissen $x_1 = 0$, resp. 1 verschoben, bis sie bei einem gewissen Betrage dieser Verhältnisse ganz aus der Dampfdruckkurve verschwinden. Und zwar wandern bei $P_1:P_2 > 1$ die Maxima der Totaldampfdruckkurven nach der Ordinate P_1 und die Minima nach der Ordinate P_2. Bei $P_1:P_2 < 1$ wird diese Verschiebung in entgegengesetzter Richtung stattfinden.

Nun wissen wir, dass das Verhältnis der Drampfdrucke P_1 zu P_2 zweier einheitlicher Flüssigkeiten durch Änderungen ihrer Temperatur im allgemeinen auch geändert wird. Hieraus folgt, dass die Lage der in den Totaldampfdruckkurven binärer Gemische auftretenden Maxima und Minima nur dann durch Änderungen der Temperatur jener Gemische nicht verschoben wird, wenn das Verhältnis der Dampfdrucke der Komponenten dieser Gemische durch jene Temperaturänderungen nicht beeinflusst wird. Da dieses aber nur in seltenen Fällen annähernd zutrifft, so werden im allgemeinen die Maxima der Totaldampfdruckkurven nach der Seite derjenigen Komponente wandern, deren Dampfdruck mit steigender Temperatur im schnelleren Tempo zunimmt. Die Minima dagegen werden nach der Seite der zweiten Komponente mit langsamer steigendem Dampfdruck verschoben.

Die Betrachtungen dieser Verhältnisse führen uns unmittelbar zu der vielumstrittenen Frage nach den Kriterien der chemischen Wechselwirkung in binären flüssigen Gemischen. Bekanntlich war Bineau[1]) einer der ersten, die prägnant die Meinung ausgesprochen hatten, dass die Konstanz des Siedepunktes eines flüssigen binären Gemisches auf

[1]) Ann. Chim. phys. [3] **7**, 257 (1843).

das Zustandekommen einer chemischen Verbindung zwischen den Komponenten dieses Gemisches hindeutet. Diese Meinung wurde später durch die umfassenden Experimentaluntersuchungen von Roscoe[1]) widerlegt, welche ergeben haben, dass die Zusammensetzung solcher konstant siedender Gemische keinen einfachen stöchiometrischen Verhältnissen entspricht, und ausserdem durch den Druck, unter welchem man jene Gemische sieden lässt, stark verändert wird. Trotzdem liessen sich die Anhänger dieser sogenannten „Hydrattheorie" durch die Roscoeschen Untersuchungen nicht überzeugen, und manche von ihnen, wie z. B. der berühmte russische Forscher Mendelejew[2]) hat sein ganzes Leben lang an derselben festgehalten und bemühte sich, deren Richtigkeit durch umfassende Untersuchungen der spez. Gewichte binärer Lösungen nachzuweisen[3]).

Es liegt mir ferne auf diese Fragen hier näher einzugehen. Nur möchte ich eine kurze Bemerkung zu einer Aussage von Ostwald in seiner bekannten Faradayvorlesung über Elemente und Verbindungen[4]) machen. Ostwald betrachtet als chemische Individuen solche Lösungen, die über ein endliches Gebiet von Temperaturen und Drucken hylatrope Phasen bilden. Das heisst, bilden zwei flüssige Stoffe Lösungen, die Maxima oder Minima des Totaldampfdruckes aufweisen (resp. Minima oder Maxima der Siedepunktskurven), und bleibt die Lage dieser ausgezeichneten Punkte ihrer Dampfdruckkurven (resp. Siedekurven) über ein endliches Temperaturgebiet (resp. Druckgebiet) unveränderlich, so stellt jenes Gemisch, das diesem ausgezeichneten Punkte entspricht, eine chemische Verbindung dar. Hierzu möchte ich bemerken, dass ein solcher Fall nur dann möglich wird, falls auch das Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponenten über dasselbe endliche Gebiet von Temperaturen konstant bleibt. Das Zusammentreffen dieser Bedingungen erscheint mir aber recht unwahrscheinlich.

Kehren wir nochmals zu unsern Partialdruckkurven zurück und lassen das Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponenten der Lösungen noch weiter zunehmen, so wird bereits für $P_1 : P_2 =$ ca. 20 die resultierende Totaldampfdruckkurve die Gestalt der Partialdruckkurve $\pi_1 = f(x_1)$ annehmen. Man ersieht dies ganz deutlich aus den Zahlenwerten der Tabellen 14 und 15 und noch besser aus den zugehörigen Figg. 14 und 15[5]).

[1]) Lieb. Ann. **116**, 203 (1860); **125**, 319 (1862); **121**, 353 (1861).

[2]) Grundlagen der Chemie, S. 113 ff. Leipzig 1892.

[3]) Untersuchungen der wässerigen Lösungen (russisch). Petersburg 1887.

[4]) Ann. der Naturphilosophie **3**, 355 (1904).

[5]) Für die Figg. 14 und 15 wurde als relativer Massstab $x_1 : P_1 = 10$ gewählt. Der Massstab der vorherigen Figg. 2 — 13 betrug dagegen $x_1 : P_1 = 1$.

Tabelle 14 (korr. Tabelle 2 Tabelle 15 (korr. Tabelle 3).

Symmetrische Partialdruckkurven.

Positive. **Negative.**

Nr.	x_1	$\frac{\alpha_2}{2} = +1,\ \frac{\alpha_3}{3} = 0,\ P_1 : P_2 = 20$				$\frac{\alpha_2}{2} = -2,\ \frac{\alpha_3}{3} = 0,\ P_1 : P_2 = 20$			
		π_1	π_2	π	x_2	π_1	π_2	π	x_2
1	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0	0·0	1·0	1·0	0·0
2	0·1	4·496	0·909	5·405	0·8318	0·396	0·882	1·278	0·3098
3	0·2	7·586	0·833	8·419	0·9005	1·112	0·739	1·851	0·6008
4	0·3	9·794	0·766	10·560	0·9274	2·252	0·585	2·837	0·7938
5	0·4	11·470	0·704	12·174	0·9423	3·894	0·436	4·330	0·8993
6	0·5	12·842	0·642	13·484	0·9526	6·066	0·303	6·369	0·9523
7	0·6	14·084	0·573	14·657	0·9605	8·714	0·195	8·909	0·9781
8	0·7	15·320	0·490	15·810	0·9690	11·692	0·113	11·805	0·9906
9	0·8	16·656	0·379	17·035	0·9781	14·772	0·056	14·828	0·9963
10	0·9	18·176	0·225	18·401	0·9877	17·640	0·020	17·660	0·9988
11	1·0	20·0	0·0	20·0	1·0	20·0	0·0	20·0	1·0

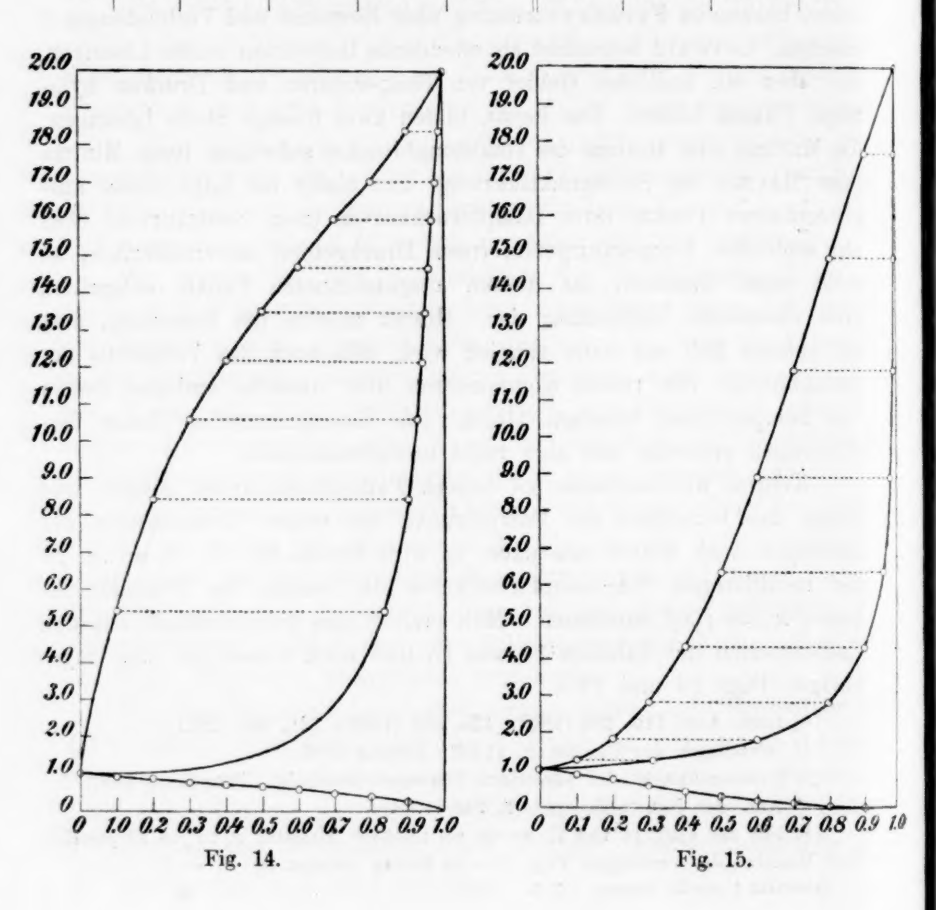


Fig. 14. Fig. 15.

Positive Totaldampfdruckkurven von ähnlicher Gestalt wie in Fig. 14 hatte schon Raoult[1]) für Lösungen des Äthyläthers in Terpentinöl, Anilin, Äthylbenzoat, Methylsalicylat und Nitrobenzol beobachtet. Später hatte analoge Totaldampfdruckkurven D. Konowalow[2]) für Lösungen des Jodmethyls, Äthyläthers, Amylens und Pentans in Nitrobenzol bestimmt.

Entsprechende negative Totaldampfdruckkurven (analog der Fig. 15) fand Terwogt[3]) für das System Brom und Jod und Aten[4]) für das System Schwefel und Chlor. Es ist interessant zu konstatieren, dass auch die gegenwärtige Lage der sogenannten „Flüssigkeitskurve“ [$\pi = f(x_1)$] und „Dampfkurve“ [$\pi = \varphi(x_2)$] in dem System Brom und Jod genau die Lage dieser Kurven in unserer Fig. 15 wiedergibt.

8. Über einige bevorstehende Probleme.

Der Querschnitt, den wir mittels der Margulesschen Integralgleichungen durch die Mannigfaltigkeit der Dampfdruckverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische zu legen versuchten, hatte uns von denselben ein einheitliches und anschauliches Bild entworfen. Es würde zu weit führen, darüber zu diskutieren, ob jenes Bild in allen seinen kleinsten Details der Wirklichkeit entspreche, ob seine Rahmen zu eng oder zu weit gegriffen sind, und vielleicht einen zu grossen Spielraum den denkbaren Möglichkeiten bieten. —

Statt uns mit derartigen Fragen aufzuhalten, wollen wir die Margulesschen Integralgleichungen einstweilen als einen vorläufigen Wegweiser benutzen, der uns ein tieferes Eindringen in das wenig bekannte und erforschte Gebiet der Dampfdruckverhältnisse erleichtern soll. Eignen sich diese Gleichungen zu dem Zwecke, so müssen sie vor allem zu neuen zielbewussten Fragestellungen anregen.

Und welcher Art sind diese Fragen?

Hält man an den Begriffen der „reduzierten“ Partial- und Totaldrucke fest, die in den vorangegangenen Betrachtungen sich so bequem gezeigt hatten, so führen uns jene Begriffe sofort zu folgenden Fragen:

1. wird die Gestalt der reduzierten Partialdruckkurven durch die Temperatur des flüssigen Gemisches beeinflusst? und

2. in welcher Art wird die reduzierte Partialdruckkurve eines bestimmten Stoffes durch die Natur des zweiten Stoffes (des Lösungsmittels) bedingt?

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 353 (1888).
[2]) Ann. d. Phys. [4] **10**, 360 (1903).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 203 (1905).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 55 (1905).

Zur Beantwortung der ersten dieser Fragen fehlt uns vorläufig das entsprechende Tatsachenmaterial. Es sind mir in dieser Richtung nur zwei Beobachtungen bekannt. Die eine bezieht sich auf das Flüssigkeitspaar Benzol + Äthylenchlorid, dessen Partialdruckverhältnisse ich selbst bei fünf verschiedenen Temperaturen, und zwar bei 45°, 50°, 55°, 60° und 65° bestimmt hatte[1]). In diesem engen Temperaturintervall von 20° ist der früher von mir beobachtete geradlinige Verlauf der Partialdruckkurven des Benzols und Äthylenchlorids aufrecht erhalten geblieben. Die zweite Beobachtung betrifft das System Toluol + Essigsäure, dessen Partialdruckkurven bei 70° und 80° bereits früher von mir bestimmt waren[2]). Wegen der abnormen Dampfdichteverhältnisse der Essigsäure bietet dieses System kein geeignetes Material zur Beantwortung obiger Frage. Und trotzdem muss betont werden, dass sich die Teildruckkurven der Doppelmolekeln der Essigsäure für beide Versuchstemperaturen durch dieselbe Gleichung mit $\frac{\alpha_2}{2} = 0{\cdot}9$, resp. $0{\cdot}92$ ausdrücken liessen. Es hat also den Anschein, als ob der Einfluss der Temperatur auf die Gestalt der reduzierten Partialdruckkurven, wenigstens in engen Temperaturgrenzen, ziemlich gering wäre.

Was die zweite Frage anbetrifft, so verfügen wir zu deren Beantwortung über ein bedeutend grösseres Beobachtungsmaterial. Schon die älteren Untersuchungen von Raoult[3]), wie auch die neueren von D. Konowalow[4]) hatten deutlich genug gezeigt, dass sowohl die Partialdruckkurven desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln, wie auch die Partialdruckkurven verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel verschiedene Gestalt annehmen. Dasselbe folgt auch aus meinen früheren Untersuchungen[5]). Demnach kann man die Beeinflussung der Gestalt der reduzierten Partialdruckkurve eines gegebenen Stoffes durch die Natur des mit ihm vergesellschafteten andern Stoffes als eine erwiesene Tatsache ansehn.

Nun fehlte es aber bis jetzt an einem Mass, um diesen Einfluss zahlenmässig ausdrücken zu können. Einen derartigen Massstab bieten die Zahlenwerte der Koeffizienten α_2, α_3.... der Margulesschen Integralgleichungen. Durch systematische Bestimmung dieser Koeffizienten

---

[1]) Über die Einzelheiten dieser Messungen wird demnächst an anderer Stelle bekannt gemacht.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35,** 182 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2,** 353 (1888).

[4]) Ann. d. Phys. [4] **10,** 360 (1903).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35,** 129 (1900).

für Kombinationen von Stoffen verschiedener chemischer Funktion, würde man zu einer Stöchiometrie der Dampfdruckbeziehungen binärer Gemische gelangen. Zugleich würden uns diese Bestimmungen ein schätzbares Zahlenmaterial zur Lösung der Frage nach der Art der Affinitätsbetätigung in solchen Systemen liefern.

Durch die genannten zwei Fragen wird die Zahl der sich hier aufdrängenden Probleme bei weitem nicht erschöpft. Es würde uns aber zu weit führen, auf all diese Probleme auch nur ganz oberflächlich einzugehen. Nur andeutend möchte ich kurz erwähnen, dass es vor allem die Beziehungen der verschiedenen physikalischen Eigenschaften binärer Gemische zu deren Dampfdrucken sind, die unter neuen Gesichtspunkten untersucht und geprüft werden sollten. Bekanntlich werden ja solche Eigenschaften der Lösungen, wie deren Dichten, Brechungsexponenten, Oberflächenspannungen, Leitfähigkeiten usw. durch das Verhältnis der aktiven Massen der Komponenten bestimmt, müssen also zu dem Mass derselben, den reduzierten Partialdrucken, in einer einfachen Beziehung stehen. Dasselbe gilt auch für die bei dem Mischungsvorgang stattfindenden Energieänderungen. Hierauf deutet bereits der analoge Verlauf der Kurven der Mischungswärmen mit denen der reduzierten Totaldampfdrucke. Denn bekanntlich hat Roozeboom[1]) für Kurven der Mischungswärmen dieselben drei Typen, mit einem Maximum, einem Minimum und einem Maximum neben einem Minimum aufgestellt, deren Auftreten wir eben für reduzierte Totaldampfdruckkurven nachgewiesen haben.

9. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Margulesschen Integralgleichungen zu dem Zwecke angewandt, um Aufschluss über die Zahl und den Charakter der möglichen Partial- und Totaldampfdruckkurven binärer Gemische zu gewinnen.

2. Wurde gezeigt, dass den Konstanten α und β dieser Gleichungen die Bedeutung von relativen Löslichkeitskoeffizienten zukommt.

3. Wurde der Begriff der reduzierten Partial- und Totaldampfdrucke eingeführt.

4. Aus den genannten Margulesschen Integralgleichungen ergab sich die Einteilung der reduzierten Partialdruckkurven in symmetrische und asymmetrische. Die symmetrischen zerfallen ihrerseits in neutrale, positive und negative. Die asymmetrischen in solche gleichen und ver-

[1]) Archives Néerlandaises [2] **6**, 430 (1901).

schiedenen Typus, von denen jede positiv, negativ oder negativ-positiv, resp. positiv-negativ sein kann.

5. Analog werden die reduzierten Totaldampfdruckkurven in symmetrisch-neutrale, positive und negative und asymmetrisch-positive, negative und negativ-positive, resp. positiv-negative eingeteilt.

6. Die Analyse des Einflusses des Verhältnisses der Dampfdrucke reiner Komponenten auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven ihrer binären Gemische hat ergeben, dass, wenn $P_1 : P_2$ bedeutend grösser oder kleiner als Eins wird, alle in den reduzierten Totaldampfdruckkurven bestehenden ausgezeichneten Punkte aus den reellen Totaldampfdruckkurven verschwinden können. Bei sehr grossen Beträgen des Verhältnisses $P_1 : P_2 > 10$ nehmen die Totaldampfdruckkurven die Gestalt der Partialdampfdruckkurve der flüchtigeren Komponente an.

7. Weiter wurde darauf hingewiesen, dass Temperaturänderungen wahrscheinlich einen nur geringen Einfluss auf die Gestalt der reduzierten Partialdruckkurven ausüben.

8. Zuletzt wurde auf die Möglichkeit einer Stöchiometrie der Dampfdruckbeziehungen hingewiesen.

Dublany bei Lemberg, Chemisches Laboratorium
der Landwirtschaftlichen Hocnschule.

Über den Durchtritt von *Ca*-Ionen durch die Blutkörperchen und dessen Bedingungen.

Von

H. J. Hamburger[1]) in Groningen.

1. Einleitung.

Solange man sich bestreben wird, dem Geschehen in der lebenden Zelle auf physikalischem und physikalisch-chemischem Wege näher zu treten, wird das Permeabilitätsproblem eine hervorragende Rolle spielen.

Hat ja durch die Permeabilität die Zelle es in ihrer Macht, gewissen Stoffen den Eintritt zu gestatten, andern zu verweigern, und verfügt die Permeabilität in gleicher Weise darüber, ob und inwieweit die in der Zelle gebildeten Substanzen sie werden verlassen können.

Bei der im höher organisierten Individuum bestehenden weitgehenden Arbeitsverteilung zwischen den differenten Zellenarten, lässt es sich erwarten, dass die Permeabilitätsverhältnisse für die verschiedenen Zellenarten verschieden sein müssen.

So wird es wohl niemand wundern, dass durch die Epithelzellen des Darmes Kochsalz hindurchgeht, nicht aber durch die der Harnblase. Ist ja die Darmmucosa ein Resorptionsapparat, die Harnblase ein Reservoir für Abfallprodukte.

Manchem wird diese Bemerkung überflüssig erscheinen, und ich hätte diese denn auch nicht gemacht, wenn nicht ein hervorragender Forscher wie Overton gemeint hätte, die von ihm bei seinen Pflanzenzellen gefundenen Durchgängigkeitsverhältnisse ohne weiteres auf alle tierischen Zellen ausdehnen zu dürfen. Schon früher haben wir diese Ansicht als unrichtig erklären müssen[2]) und mehrere Autoren haben sich dem angeschlossen[3]).

Das beste Objekt, um Permeabilitätsverhältnisse, also auch um die Durchtrittsbedingungen zu studieren, sind immer noch die Blutkörper-

[1]) Durch ein Versehen ist dieser Beitrag aus der alphabetischen Reihenfolge der Herren Autoren geraten und deshalb hier angereiht. Red. — Infolge verspäteten Eintreffens der Revision hat der Autor diese nicht persönlich erledigen können.

[2]) Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften. Bd. III, S. 143 und 144.

[3]) Siehe u. a.: H. Boruttau in von Korányi und Richters Handbuch f. physik. Chemie und Medizin. Bd. I, S. 438.

chen, weil es sich dabei um isolierte Zellen handelt, deren natürliches Medium, das Blutserum, man feingradig ändern kann, und bei dem auch die von den Zellen herbeigeführten Änderungen auf chemischem, physikalisch-chemischem und morphologischem Wege genau verfolgt werden können. Hat man dann einmal bei diesen Zellen die Permeabilitätsverhältnisse kennen gelernt, so wird es leichter sein, sie bei andern zu studieren.

Es scheint, dass das Problem der Permeabilität tierischer Zellen mit Studien an den roten Blutkörperchen eingeleitet worden ist, indem wir untersuchten, inwieweit diese, trotz ihres Aufenthaltes in isosmotischen Salzlösungen, dennoch Chlor durchgehen liessen[1]), welcher Befund noch eine Bestätigung bekam in den durch CO_2-Einwirkung auf das Blut herbeigeführten Chlorbewegungen[2]).

Auch angesichts andrer Anionen[3]) besteht, was die Durchgängigkeit betrifft, kaum ein Zweifel.

Anders ist es aber bestellt mit den Kationen. Im Jahre 1895 hat Gürber sich zuerst darüber geäussert[4]).

Auf Grund chemischer Analysen sprach er den Satz aus, die roten Blutkörperchen seien für Kalium und Natrium vollkommen impermeabel. Es scheint, dass man sich ohne weiteres dieser Ansicht angeschlossen und sie stillschweigend auf andre Metallionen ausgedehnt hat. So liest man bei Oker-Blom[5]): „Vollständig undurchlässig scheinen die Blutkörperchen für $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, und $Sr^{\cdot\cdot}$ zu sein; doch dürften die Akten bezüglich des Eindringungsvermögens dieser Kationen in die Blutkörperchen nicht geschlossen sein“.

In der Tat haben die Resultate meiner in Gemeinschaft mit E. Hekma angestellten Untersuchungen über die Phagocytose[6]), die Annahme einer Impermeabilität für *Ca*-Ionen, wenigstens für die Phagocyten, ins Wanken gebracht, und eigentlich auch den Glauben an die Undurchgängigkeit für *Na*- und *Ka*-Ionen; über diese aber werde ich jetzt nicht sprechen.

Es sei mir gestattet in dieser Beziehung hier zu erinnern an die kräftige durch Spuren von *Ca* herbeigeführte Beschleunigung der Phago-

---

[1]) Hamburger, Zeitschr. f. Biologie **26**, 414 (1889); auch diese Zeitschr. **6**, 319 (1890).

[2]) Hamburger, Zeitschr. f. Biologie **28**, 405 (1892).

[3]) Hamburger und van Lier, Archiv f. (Anat. u.) Physiol., S. 492, 1902.

[4]) Gürber, Sitzungsber. d. med. physik. Gesellsch. zu Würzburg, 25. Febr. 1895.

[5]) In von Korányi und Richters Handbuch. Bd. I, S. 287 und 288, 1907.

[6]) Hamburger und Hekma. Biochemische Zeitschr. **9**, 275 (1908).

cytose[1]). Es ist kaum zu bezweifeln, dass es sich hier um einen Eintritt von *Ca* in die Phagocyten handelt. Mit vollkommener Sicherheit aber wäre dieser erst auf chemischem Wege nachzuweisen.

Indessen ist das schwer zu erzielen, da man auf die Schwierigkeit stösst, dass die Phagocyten nicht in genügend grosser Quantität gesammelt werden können.

Bei den roten Blutkörperchen besteht diese Schwierigkeit nicht, und da diese Zellen in physikalisch-chemischen Eigenschaften in so hohem Masse mit den Phagocyten übereinstimmen, entschlossen wir uns, die Permeabilität für *Ca*-Ionen bei den roten Blutkörperchen zu studieren, umso mehr, als gelegentlich unsrer Untersuchungen über Phagocytose beobachtet wurde, dass in den erythrocytenhaltigen Leucocytenaufschwemmungen durch Hinzufügung von Spuren *Ca* die durch Kochsalzlösungen herbeigeführte Hämolyse in gewissem Grade hintangehalten wurde.

Dass wir beim Studium der Permeabilitätsverhältnisse von Zellen für Kationen unsern Blick auf das *Ca* richteten, hatte seinen weiteren Grund darin, dass nach den Untersuchungen von J. Loeb und vielen andern bereits Spuren dieses Erdalkalimetalles eine so hervorragende Bedeutung für den lebenden Organismus besitzen.

2. Permeabilität von mit Rohrzucker ausgewaschenen roten Blutkörperchen für *Ca*.

Unsre ersten Versuche gingen von der Überlegung aus, dass wenn Blutkörperchen von ihrem anhaftenden Serum ganz befreit sein würden, Hinzufügung von Kochsalzlösung vielleicht zur Folge haben würde, dass *Ca*-Ionen der Blutkörperchen mit *Na*-Ionen der Kochsalzlösung sich austauschten. Die Befreiung der Blutkörperchen vom Serum schien uns am zweckmässigsten erzielt werden zu können durch Auswaschung mit isotonischer Rohrzuckerlösung, denn es liess sich erwarten, dass eine solche Lösung die Zusammensetzung der Erythrocyten unversehrt lassen würde.

Es wurde dann defibriniertes Rinderblut zentrifugiert, das Serum wurde möglichst vollständig abgehoben und der Blutkörperchenbrei mit einer 7·95%igen Rohrzuckerlösung tüchtig vermischt.

Dann wurde wieder zentrifugiert, die klare Flüssigkeit entfernt, der Blutkörperchenbrei wieder mit Rohrzuckerlösung vermischt und diese Behandlung noch zweimal wiederholt, so dass die Rohrzuckerlösung keine Spur von *Cl* und *Ca* mehr enthielt.

---

[1]) Hamburger und Hekma, l. c.

Als die Rohrzuckerlösung zum letzten Male möglichst entfernt war, wurde durch wiederholte Bewegung ein gleichmässig verteilter Brei erhalten, von dem nun gleiche Teile abgemessen und mit gleichen Volumina verschiedener Kochsalzlösungen, nämlich von 0·7, 0·8, 0·9, 1·2 und 1·3 %, versetzt wurden.

Nachdem die Mischungen eine Stunde sich selbst überlassen gewesen waren, wurden sie zentrifugiert und die klaren Lösungen abgehoben. Bei der Untersuchung auf Calcium mittels Ammoniumoxalat ergab sich durch Vergleichung der Trübungen, dass in allen Flüssigkeiten *Ca* vorkam, und zwar die grösste Menge da, wo *NaCl* 0·7 % hinzugefügt war. Bei der höheren *NaCl*-Konzentration nahm die Calciummenge allmählich ab, um bei *NaCl* 1·3 % die kleinste zu werden.

Dieser Versuch lehrt:

1. dass ausgewaschene rote Blutkörperchen bei Berührung mit einer isotonischen *NaCl*-Lösung (0·9 %) *Ca* verlieren, was wahrscheinlich dem zuzuschreiben ist, dass ein Austausch stattfindet zwischen *Ca*-Ionen der Blutkörperchen und *Na*-Ionen der umgebenden Kochsalzlösung.

2. dass die *Ca*-Abgabe seitens der Blutkörperchen um so grösser ist, je schwächer die Kochsalzlösung. Es scheint dies dadurch erklärlich, dass die Konzentration der *NaCl*-Lösung den Wassergehalt der roten Blutkörperchen und damit auch den Dissociationszustand ihres Inhaltes modifiziert.

Je mehr Wasser die Blutkörperchen aufgenommen haben, desto mehr *Ca*-Verbindung wird sich dissociieren, desto mehr *Ca*-Ionen werden frei werden und sich mit Natrium austauschen können.

Diese Versuchsresultate schienen die Durchgängigkeit der Blutkörperchen für *Ca* ausser Zweifel zu stellen. Indessen könnte eingewandt werden, dass nach Auswaschung der Blutkörperchen, wenn auch mit isotonischer Rohrzuckerlösung, diese vielleicht nicht mehr in einem physiologischen Zustande verharrten. Deshalb wurde die Methode, welche jedenfalls als orientierende gute Dienste geleistet hatte, nicht weiter zu genauen quantitativen Bestimmungen benutzt, sondern es wurde in andrer Weise experimentiert und zwar zunächst so, dass dem Gesamtblute in zweckmässiger Weise kleine $CaCl_2$-Mengen hinzugesetzt wurden, wonach wir untersuchten, inwieweit sich das hinzugefügte *Ca* über Serum und Blutkörperchen verteilte.

3. Permeabilität von im Serum liegenden Blutkörperchen für *Ca*.

a. Hinzufügung von $CaCl_2$.

Um innerhalb der physiologischen Grenzen zu bleiben, haben wir nun geringe $CaCl_2$-Mengen zu dem Blute hinzugesetzt. Es wurde nämlich auf 80 ccm Rinderblut in einem Falle nur 0·0192 g $CaCl_2$ und in einem andern Falle blos 0·0096 g $CaCl_2$ hinzugefügt. Es wurde dann untersucht, ob, und wenn ja, wie sich das *Ca* über Serum und Blutkörperchen verteilt. Zu gleicher Zeit untersuchten wir, ob das eventuell in die Blutkörperchen eingetretene *Ca*, durch Hinzufügung von normalem Serum wieder herausbefördert werden könnte, m. a. W., ob die Blutkörperchen nicht nur *Ca* eintreten, sondern ob sie auch *Ca* austreten liessen.

Um Raum zu ersparen, werde ich die Versuche nicht in Einzelheiten beschreiben. Nur sei folgendes bemerkt. Von zwei Portionen von 80 ccm Rinderblut wurden nach Zentrifugierung je 20 ccm klaren Serums abgehoben und ersetzt durch je 20 ccm Serum desselben Tieres, zu dem aber 0·0192 g $CaCl_2$ hinzugefügt waren. Diese Hinzufügung erfolgte, indem 1 ccm einer 9·6%igen Lösung von $CaCl_2$ in 0·9 *NaCl*-Lösung zu 100 ccm Serum hinzugesetzt wurde. Dann schüttelten wir um, überliessen das Gemisch sich selbst, so dass das Gleichgewicht sich einstellen konnte, zentrifugierten abermals, hoben das Serum möglichst ab, und wuschen von der einen Portion die Blutkörperchen tüchtig mit einer Rohrzuckerlösung von 8% aus, und zwar solange, bis die klare Rohrzuckerlösung keine *Cl*-Reaktion mehr gab. Diese Auswaschung bezweckte, die Blutkörperchen von jeder Spur von Serum zu befreien und zugleich den etwa gesteigerten *Ca*-Gehalt der Blutkörperchen unberührt zu lassen. Kann man doch erwarten, dass dieser Nichtelektrolyt in isotonischer Lösung einen Austritt von *Ca* nicht herbeiführen werde. Wir bezeichnen diese Blutkörperchen, von denen nach Bestimmungen in kapillaren Trichterröhrchen 32·4 ccm in 80 ccm Blut vorhanden waren, mit (1).

Die zweite Portion der durch *Ca* beeinflussten Blutkörperchen wurde in die Gelegenheit gesetzt, das eventuell aufgenommene *Ca* wieder abzugeben, indem sie dreimal mit 30 ccm des normalen Serums ausgewaschen wurde. Nach dieser Auswaschung mit Serum erfolgte eine fünfmalige Auswaschung mit Rohrzuckerlösung. Auch von den in dieser Weise erhaltenen 32·4 ccm Blutkörperchen wurde der *Ca*-Gehalt ermittelt. Die vorliegende Blutkörperchenmasse bezeichnen wir mit (2).

Neben diesen zwei Versuchen wurde noch als dritter 80 ccm normales Blut, zu dem kein $CaCl_2$ hinzufügt war, zentrifugiert. Nachdem die Blutkörperchen fünfmal mit isotonischer Rohrzuckerlösung ausgewaschen waren, wurden sie für die Bestimmung des Ca-Gehaltes hingestellt. Wir bezeichnen diese mit (3).

Mit (4) deuten wir die Blutkörperchen an, welche abgeschieden sind aus 80 ccm Blut, zu dem 0·0096 g $CaCl_2$ hinzugefügt worden sind, also die Hälfte des $CaCl_2$-Zusatzes von (1).

Wie gesagt, wir ermittelten nicht nur den Ca-Gehalt der Blutkörperchen, sondern auch den des entsprechenden Serums. Hierzu nahmen wir jedesmal 30 ccm und berechneten daraus, wieviel Ca die ganze in 80 ccm Blut vorhandene Serummenge enthielt. Zu diesem Zwecke hatten wir natürlich die Volumenverhältnisse von Serum und Blutkörperchen in den Gemischen zu ermitteln. Wir fügen hier unmittelbar hinzu, dass diese in allen vier Fällen dieselben waren, woraus hervorgeht, dass das hinzugefügte $CaCl_2$ keinen merkbaren Einfluss auf den osmotischen Druck ausgeübt hat. Mit Rücksicht auf die geringfügige Menge liess sich dies dann auch nicht erwarten.

Wir bezeichnen das

den Blutkörperchen (1) entsprechende Serum mit (5),
" " (2) " " " (6),
" " (3) " " " (7),
" " (4) " " " (8).

Endlich haben wir zur Kontrolle noch eine Ca-Bestimmung ausgeführt von Blutserum, zu dem dieselbe $CaCl_2$-Menge hinzugefügt war, wie zu den 80 ccm Blut, aus dem die (80 — 32·4) ccm = 47·6 ccm Serum stammten.

Was die $CaCl_2$-Bestimmungen betrifft, wollen wir hier nur bemerken, dass sie erfolgten, nachdem die Massen eingetrocknet und in sehr vorsichtiger Weise in kleinen Portionen im Platintiegel verascht waren. Nach Extraktion mit verdünnter Salzsäure wurde die vierfache Alkoholmenge (96 %) und eine kleine abgemessene Quantität verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. 16 Stunden nachher wuschen wir das Präzipitat mittels Zentrifugierung aus, brachten den Niederschlag auf das Filter, trockneten, veraschten und wogen. Die folgende Zusammenstellung bringt die Resultate der Versuche:

1) 32·4 ccm Blutkörperchen des mit *0·024 %* $CaCl$ versetzten Blutes liefern nach Auswaschen mit Rohrzuckerlösung **0·0458 g $CaSO_4$**

(2) 32·4 ccm Blutkörperchen des mit *0·024* % $CaCl_2$ versetzten Blutes liefern nach Auswaschen mit Serum und nachher mit Rohrzuckerlösung **0·036** g $CaSO_4$

(3) 32·4 ccm Blutkörperchen des normalen Blutes liefern nach Auswaschen mit Rohrzuckerlösung **0·0354** g $CaSO_4$

(4) 32·4 ccm Blutkörperchen des mit *0·012* % $CaCl_2$ versetzten Blutes liefern nach Auswaschen mit Rohrzuckerlösung **0·0398** g $CaSO_4$

(5) 47·6 ccm Serum des mit *0·024* % $CaCl_2$ versetzten Blutes lieferten **0·0492** g $CaSO_4$

(6) 47·6 ccm Serum des mit *0·024* % $CaCl_2$ versetzten Blutes lieferten **0·0492** g $CaSO_4$

(7) 47·6 ccm des normalen ursprünglichen Serums lieferten **0·0369** g $CaSO_4$

(8) 47·6 ccm Serum des mit *0·012* % $CaCl_2$ versetzten Blutes lieferten **0·0437** g $CaSO_4$

(9) 47·6 ccm Serum, zu dem dieselbe $CaCl_2$-Menge hinzugefügt war, wie zu dem entsprechenden 80 ccm Blut, wie unter (1) und unter (5) und (6), liefern **0·0596** g $CaSO_4$

Diese Resultate lassen sich folgender Weise zusammenfassen:

1. Das zum Blute hinzugefügte $CaCl_2$ verteilt sich über Serum und Blutkörperchen; mit andern Worten, die Blutkörperchen lassen Ca eintreten [vgl. (1) und (4) mit (3)].

2. Das eingetretene Ca kann wieder die Blutkörperchen verlassen, wenn diese in normales Serum zurückgebracht werden [vgl. (2) mit (1) und (3)].

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen wird noch unterstützt durch das Ergebnis, das, wenn man die zu dem Blut hinzugefügte Ca-Menge vergleicht mit der Summe der Ca-Zunahme im Serum und in den Blutkörperchen, die Zahlen in sehr befriedigender Weise stimmen.

In der Tat, in Versuch (1) fügten wir zu 80 ccm Blut 0·0192 g $CaCl_2$ hinzu, was übereinstimmt mit $0{\cdot}0192 \times \frac{136}{111} = 0{\cdot}0235$ g $CaSO_4$. Und nun stellt sich heraus, dass die Blutkörperchen eine Zunahme an $CaSO_4$ zeigten von (1) — (3), also von 0·0458 — 0·0354 = 0·0104 g. Die Zunahme des Serums an $CaSO_4$, welche man berechnet aus (5) — (7) ist 0·0492 — 0·0369 = 0·0123 g. Addiert man die beiden Zahlen 0·0104 und 0·0123, so bekommt man 0·0227.

Man sieht also, dass die hinzugefügte Ca-Menge, welche 0·0235 g $CaSO_4$ entspricht, in der gesamten Steigerung des Ca-Gehaltes von Blutkörperchen und Serum, welche 0·0277 g beträgt, innerhalb der Fehlergrenzen genau zurückgefunden wird.

Das Resultat von (9) ist eine weitere deutliche Bestätigung des Eindringens von Ca in die Blutkörperchen; denn (9) ist kleiner als (1).

Auch spricht das Resultat ein günstiges Urteil über die Methode der *Ca*-Bestimmung aus; denn das normale Serum (7) lieferte 0·0369 g $CaSO_4$, die hinzugefügte $CaCl_2$-Menge entsprach 0·0235 g. Das macht zusammen 0·0604 g, während gefunden wurde 0·0596, d. h. 0·0008 g zu wenig.

Es wird auffallen, dass unser Befund, dass die Erythrocyten des normalen Blutes *Ca* enthalten, in Widerspruch ist mit allen betreffenden Angaben. So sieht man z. B. in den bekannten Tabellen von Abderhalden[1]), dass in den Blutkörperchen kein *Ca* vorkommt. In seinem Buch über „deskriptive Biochemie" S. 557 sagt Fränkel: „Der Kalk ist nur im Serum enthalten."

Man fragt sich, was wohl der Grund dieses Widerspruches sein mag. Es scheint mir, dass er in der Methode der Calciumbestimmung gelegen ist.

Man kann das Metall niederschlagen als Calciumoxalat oder auch als Calciumsulfat.

Nun zeigt es sich erstens, dass für die maximale Fällung beider Verbindungen mehrere Stunden nötig sind, und es ist nicht ganz sicher, ob die Autoren, die sich mit dem Gegenstand befasst haben, so lange warteten.

In zweiter Linie, und das ist wohl hier die Hauptsache, sind die Niederschläge keinesfalls in den präzipitierenden Reagentien unlöslich.

Ich habe über diese Angelegenheit eine eingehende Studie gemacht, über die ich später ausführlicher berichten werde. Dabei hat sich u. a. herausgestellt, dass das $CaSO_4$ in saurer alkoholischer Flüssigkeit nicht so unlöslich ist, wie man stillschweigend anzunehmen scheint. Wenn es sich dann um kleine *Ca*-Mengen handelt, wie das bei den Blutkörperchen der Fall ist, und man wartet nicht eine grosse Anzahl von Stunden, so kann es sich ereignen, dass die Flüssigkeit vollständig klar bleibt. Bei der näheren Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse hat es sich herausgestellt, dass, wenn man eine bekannte *Ca*-Menge mittels Alkohol und Schwefelsäure niederschlägt, man das *Ca* niemals als $CaSO_4$ vollständig zurückfindet, weil ein Teil in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Je mehr Flüssigkeit man gebraucht, desto grösser ist das Defizit. Durch Ermittelung dieses Defizites und auch durch Untersuchung der Flüssigkeit selbst, habe ich die Löslichkeit bestimmt, und dabei gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Diese habe ich dann be-

[1]) Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 106 (1898). Die Tabellen sind übernommen z. B. in Osmotischer Druck und Ionenlehre. Bd. I. S. 494.

nutzt, um die wahre *Ca*-Menge zu berechnen, indem einfach zum als Präzipitat gefundenen $CaSO_4$ das gelöste $CaSO_4$ addiert wurde.

Es wurde noch eine andre Methode gebraucht, um die Permeabilität der Blutkörperchen für *Ca* zu untersuchen.

b. Einfluss von *NaCl*-Zugabe zum Blute auf den *Ca*-Gehalt des Serums.

Wenn die mehrmals von J. Loeb und andern ausgesprochene, aber niemals streng bewiesene Ansicht richtig ist, dass nach Hinzufügung einer reinen *NaCl*-Lösung zu Zellen, ein Austausch zwischen einem Teil der *Na*-Ionen und der Metallionen des Zelleninhaltes stattfindet, so darf man erwarten, dass Zusatz von *NaCl* zum Serum einen Austritt von *Ca*-Ionen aus den Blutzellen zur Folge haben wird.

Um das zu untersuchen, wurde folgendermassen verfahren. Eine bekannte Menge defibrinierten Rinderblutes wurde zentrifugiert, ein Teil des klaren Serums abgehoben und ersetzt durch eine kleine Serummenge, in der ein wenig *NaCl* aufgelöst war, und zwar in einer Quantität, welche, wie sich früher gezeigt hatte, für die Phogacyten nicht lebensgefährlich ist[1]).

Dann wurden die Blutkörperchen mit dem mit Kochsalz bereicherten Serum gut vermischt, das ganze eine Stunde sich selbst überlassen und aufs neue zentrifugiert. Von dem jetzt erhaltenen Serum wurde der *Ca*-Gehalt ermittelt und mit dem des normalen Serums verglichen.

Wir werden jetzt eine nach diesem Verfahren angestellte Versuchsreihe genau beschreiben.

Von frischem in geschlossener Flasche defibriniertem Rinderblut, das durch vielfach gefaltetes Koliertuch von Fibrin befreit worden ist, wird eine grössere Menge centrifugiert und das klare gelbe Serum abgehoben.

Weiter werden vier gleiche Portionen von je 20 ccm des Blutkörperchenbreies unter den nötigen Kautelen abgemessen, und vermischt mit je 20 ccm der folgenden Flüssigkeiten:

a' normales Serum
a 100 Serum + 0·1 g *NaCl*
b 100 „ + 0·2 „ „
c 100 „ + 0·3 „ „ .

Dann wird gut vermischt, ohne zu schütteln, und die Gemische eine Stunde sich selbst überlassen.

Nachdem von jedem der vier Gemische eine kleine Menge abgenommen ist zur Bestimmung des Blutkörperchenvolumens (siehe unten), wird das übrige zentrifugiert, und die klare Flüssigkeit abgehoben, um auf ihren Calciumgehalt untersucht zu werden.

---

[1]) Hamburger und Hekma, Biochem. Zeitsch. 7, 102 (1907).

Zur Ermittlung des *Ca*-Gehaltes haben wir eine eigene Methode angewandt, die den Vorteil besitzt, schnell zum Ziel zu führen. Das Prinzip bestand darin, dass das Serum mit Ammoniumoxalat und Chlorammonium versetzt und die Trübung am folgenden Tag bis zum konstanten Volumen abzentrifugiert und gemessen wurde.

Von den klaren serösen Flüssigkeiten werden dann je 10 ccm abgemessen und mit gleichen Volumina Ammoniumoxalat und Chlorammonium versetzt. Dann werden die Gemische während 20 Stunden sich selbst überlassen, und die trübe Flüssigkeit in trichterförmigen Röhrchen von 0·02 ccm Kapillarinhalt zentrifugiert bis zu konstantem Volumen.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

	Volumen des Calciumoxalates
a' unvermischtes Serum	27
a Serum + 0·1 % *NaCl*	22
b „ + 0·2 „ „	20
c „ + 0·3 „ „	18.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass durch Hinzufügung von *NaCl* zum Serum dessen Calciumgehalt abnimmt und zwar in desto stärkerem Masse, je mehr *NaCl* hinzugesetzt worden ist.

Indessen müssen diese Zahlen noch korrigiert werden, bevor man sie anwenden kann für die Antwort auf die Frage, ob in der Tat unter dem Einfluss von *NaCl*-Zugabe das Serum *Ca* verloren hat. Denn bereits durch die infolge des *NaCl*-Zusatzes herbeigeführte Schrumpfung der Blutkörperchen erfolgt eine Wasserabgabe an das Serum und somit eine Verdünnung desselben.

Es war also notwendig zu ermitteln, ob die Abnahme der Calciumkonzentration im Serum diejenige übertrifft, welche die Folge ist von der durch Schrumpfung der Blutkörperchen herbeigeführten Volumenzunahme des Serums. Hierzu mussten die Volumenverhältnisse von Blutkörperchen und Serum vor und nach Zugabe von *NaCl* ermittelt werden.

Das relative Blutkörperchenvolumen in den verschiedenen Gemischen wurde bestimmt, indem in den früher beschriebenen trichterförmigen Röhrchen mit 0·04 ccm kalibriertem Kapillarinhalt 0·06 ccm zentrifugiert wurden bis zu konstantem Volumen.

Das Resultat erhellt aus folgender Tabelle:

	Volumen des Blutkörperchensedimentes nach				
	1 Stunde	1 ½ Std.	2 Stunden	2 ½ Std.	2 ¾ Std.
a' unvermischtes Serum	62	60	59	59	59
a Serum + 0·1 % *NaCl*	61	57	56	56	56
b „ + 0·2 „ „	57	55	54	54	54
c „ + 0·3 „ „	56	53	53	53	53

Welches waren nun die Volumenverhältnisse zwischen Blutkörperchen und Serum?

Wie gesagt, waren jedesmal 0·06 ccm der Blutsuspension abgemessen. Der Inhalt des kalibrierten Kapillarteiles betrug 0·04 ccm und war verteilt in 100 Teilstrichen.

Wie ersichtlich, beträgt das Blutkörperchensediment im ersten Fall 59. Da nun 0·06 ccm $\frac{0{\cdot}06}{0{\cdot}04} \times 100 = 150$ Verteilungen entsprechen, besitzt die Flüssigkeit ein Volumen von $150 - 59 = 91$.

In dieser Weise lassen sich auch die Volumina des Serums in den andern Versuchen berechnen. Diese sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und da ist zu gleicher Zeit berechnet, wie gross die prozentische Zunahme der Flüssigkeit durch Hinzufügung von Kochsalz geworden ist.

	Blutkörperchen-Sediment	Volumen des Serums	%ige Zunahme d. Serumvolumens
a' unvermischtes Serum	59	91	
a Serum + 0·1 % *NaCl*	56	94	**3·3** %
b „ + 0·2 „ „	54	96	**5·5** „
c „ + 0·3 „ „	53	97	**6·6** „

Wären nun die durch Hinzufügung von *NaCl* herbeigeführten Abnahmen des Calciumgehaltes vollständig zurückzuführen auf die in der Tabelle berechnete Verdünnung des Serums, so hätte der Calciumgehalt in derselben Reihenfolge eine entsprechende Abnahme erfahren müssen.

Ob das wirklich der Fall ist, darauf gibt die folgende Tabelle eine Antwort, in welcher die prozentische Abnahme des Calciumgehalts verzeichnet ist.

	Sediment des Calciumoxalats	Prozentische Abnahme des Calciumsediments
a' Unvermischtes Serum	27	
a Serum + 0·1 % *NaCl*	22	18 %
b „ + 0·2 „ „	20	25·9 „
c „ + 0·3 „ „	18	33·3 „

Aus dieser Zusammenstellung geht in deutlichster Weise hervor, dass die wirkliche Abnahme des Calciumgehalts bedeutend viel grösser ist als die, welche durch Verdünnung des Serums herbeigeführt wird. Man darf somit schliessen, dass durch Bereicherung des Serums an *NaCl* Calcium aus dem Serum in die Blutkörperchen hinübertritt und zwar desto mehr, je mehr *NaCl* hinzugefügt wurde.

Unten werden wir auf diese Erscheinung näher eingehen.

Wiederholung des Versuches nach andern *Ca*-Bestimmungsmethoden.

Wie Richards[1]) uns gelehrt hat, sind die Fällungsverhältnisse des *Ca*-Oxalates in Gegenwart von *Mg* ziemlich kompliziert. Aus diesem Grund schien es uns nicht überflüssig, die quantitative Bestimmung des *Ca* nach andern Methoden zu wiederholen.

Diese bestanden darin, dass das *Ca* als $CaSO_4$ gefällt und gewogen wurde. In diesem Fall besteht die Möglichkeit nicht, wie bei der Oxalatfällung, dass etwas *Mg* auch eingeschlossen wird; denn im Gegensatz zu *Mg*-Oxalat ist *Mg*-Sulfat in Wasser und Alkohol sehr löslich.

Es leuchtet ein, dass bei der Bestimmung des *Ca* als $CaSO_4$ kein Eiweiss zugegen sein darf. Um dieses zu entfernen, haben wir drei Methoden angewandt. Erstens die übliche Veraschungsmethode, bei der man das zu untersuchende Serum bei 100—105° trocknet, die trockene Masse in einem Platintiegel verbrennt, und die Asche mit verdünnter warmer Salzsäure auszieht.

Dann wurde der Auszug mit dem vierfachen Volumen Alkohol 95% und ein wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, und das Gemisch wenigstens 12 Stunden sich selbst überlassen.

Es hatte sich dann das $CaSO_4$ vollständig abgesetzt. Nach gehöriger Alkoholauswaschung mittels Centrifugalkraft wurde es auf ein kleines Filter von bekanntem Aschegehalt gebracht, und in der bekannten Weise getrocknet, verascht und gewogen.

Als zweite Methode wurde das von Neumann[2]) eingeführte Verfahren benutzt, nach dem die Eiweissstoffe mittels eines Gemisches gleicher Teile starker Schwefel- und Salpetersäure zerstört werden. Aus der auf diese Weise erhaltenen klaren Flüssigkeit wurde nach Hans Aron[3]) das *Ca* wieder durch Vermischung mit dem vierfachen Volumen Alkohol als $CaSO_4$ niedergeschlagen und weiter bearbeitet, wie oben angegeben.

Endlich wurde noch eine dritte Methode benutzt, um das Eiweiss zu entfernen, eine Methode, die wir uns selbst ausgearbeitet haben, aus Gründen, über die wir später noch Mitteilungen machen werden.

Das Verfahren bestand darin, dass wir das Serum mit dem sechsfachen Volumen einer 10%igen Lösung von Trichloressigsäure versetzten und während etwa 12 Stunden sich selbst überliessen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 71 (1901). Vgl. auch F. P. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chemie 4. Aufl. 1907, Bd. II, S. 65.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 115 (1902). Auch in Hoppe-Seyler-Thierfelders Physiol. und Pathol. chemische Analyse. 7. Aufl., 1903, S. 393.

[3]) Biochem. Zeitschr. **4**, 268 (1907).

Dann wurde filtriert, vom Filtrat ein bestimmtes Volumen abgemessen und auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingeengt; der Rückstand in ein wenig Wasser gelöst und mit dem vierfachen Volumen Alkohol 95% versetzt. Die quantitative Bestimmung des *Ca*-Oxalates erfolgte wieder in der oben genannten bekannten Weise.

Die drei soeben beschriebenen Methoden der *Ca*-Bestimmung wurden nun benutzt für den folgenden Versuch, bei dem wieder, wie in der ersten Versuchsreihe, in dem Blutserum geringe Quantitäten *NaCl* gelöst wurden, um deren Einfluss auf die Verteilung des *Ca* über Serum und Blutkörperchen zu untersuchen.

Von frischem durch vierfach gefaltete Hydrophilgase zweimal filtriertem Rinderblute werden 4.80 ccm abgemessen und zentrifugiert. Vom klaren Serum werden 35 ccm abgehoben und ersetzt durch das gleiche Volumen an Serum, in dem auf 50 ccm 0·2, 0·3 und 0·4 g *NaCl* aufgelöst war.

Wir untersuchten also vier Suspensionen

1) 80 ccm Blut, in welchem sich befanden: 35 ccm Serum $+ \frac{35}{50} \times 0{\cdot}2$ g $= \mathbf{0{\cdot}14}$ g *NaCl*

2) 80 „ „ „ „ „ „ 35 „ „ $+ \frac{35}{50} \times 0{\cdot}3$ „ $= \mathbf{0{\cdot}21}$ „ „

3) 80 „ „ „ „ „ „ 35 „ „ $+ \frac{35}{50} \times 0{\cdot}4$ „ $= \mathbf{0{\cdot}28}$ „ „

4) 80 „ „ in dessen Serum kein *NaCl* aufgelöst war.

Nachdem gut vermischt war, wurden die Suspensionen während 1 Stunde sich selbst überlassen, und abermals zentrifugiert. Die klaren Flüssigkeiten konnten nun nach den drei oben angegebenen Methoden auf ihren *Ca*-Gehalt untersucht werden.

Bevor wir die Resultate dieser Bestimmungen mitteilen, sei noch erwähnt, dass vor der letzten Zentrifugierung einige ccm der vier Suspensionen beiseite gehalten wurden, um in diesen die Volumenverhältnisse von Blutkörperchen und Flüssigkeit zu ermitteln.

Es sei mir erlaubt, die Resultate dieser Bestimmungen zunächst mitzuteilen. Ich habe hierbei zu bemerken, dass sie in trichterförmigen Röhrchen erfolgten, deren kalibrierter Kapillarinhalt 0·04 ccm betrug, und dass 0·08 ccm der Suspensionen zentrifugiert wurden.

Suspensionen	Volumen der Blutkörperchen	Volumen des Serums	Verdünnung des Serums durch Schrumpfung der Blutkörperchen
Nr. 1 mit 0·14 g *NaCl*	74	126	9·6 %
„ 2 „ 0·21 „ „	71	129	12·2 „
„ 3 „ 0·28 „ „	70	130	13 „
„ 4 normales Blut	85	115	

Aus dieser Tabelle geht hervor, in welchem Grade der Zusatz von *NaCl* Schrumpfung der Blutkörperchen und also Verdünnung des Serums herbeigeführt hat.

Vom Serum der Suspensionen 1, 2 und 4 (Nr. 3 war durch einen Zufall verloren gegangen) werden je 15 ccm auf nassem Wege verascht, indem unter den nötigen Kautelen 45 ccm des Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure hinzugesetzt wurden. Nach Hinzufügung des vierfachen Volumens Alkohol entstand ein weisses Präzipitat von $CaSO_4$, das 24 Stunden nachher ausgewaschen, filtriert, gewaschen, getrocknet und mit dem Filter verascht wurde.

Die $CaSO_4$-Mengen betrugen:

von Nr. 1	0·0138 g
„ „ 2	0·0119 „
„ „ 4 (normales)	0·0168 „

Wie ersichtlich, enthält das normale Serum das meiste *Ca*; Nr. 1, wo *NaCl* hinzugesetzt war, weniger, und Nr. 2, wo noch mehr *NaCl* hinzugesetzt war, noch weniger.

Es kann aber die Frage erhoben werden, ob die gefundenen Abnahmen des *Ca*-Gehaltes nicht herbeigeführt sein können durch die Verdünnung des Serums, infolge der Blutkörperchenschrumpfung. Deshalb haben wir in der folgenden Tabelle berechnet, wie gross die prozentische Verdünnung des Serums und wie gross die Abnahme des *Ca*-Gehalts ist.

Weiter ist berechnet, wieviel *NaCl* dem Serum eigentlich hinzugefügt wurde. Man wird sich erinnern, dass wir von 80 ccm Blut 35 ccm Serum abgehoben haben, und ersetzt durch 35 ccm, in welchen 0·14, 0·21 und 0·28 g *NaCl* aufgelöst waren. Nun enthielten die 80 ccm Blut mehr als 35 ccm Serum. Wie die Volumenbestimmungen ergaben, enthielten 200 Vol. Blut 85 Vol. Blutkörperchen und 115 Vol. Serum, also 80 ccm des Blutes enthielten 46 ccm Serum. Somit wurden die in 35 ccm Serum vorhandenen 0·14 g *NaCl* verteilt über 46 ccm Serum und also dessen Gehalt an *NaCl* vermehrt um 0·1 % *NaCl*. Für Nr. 2 betrug diese Vermehrung an *NaCl* $0{\cdot}21 \times \frac{35}{46} = 0{\cdot}16\,\%$.

NaCl-Zugabe an das Blutserum	Wasserverdünnung des Serums	Abnahme des Serums an *Ca*
1) 0·1 %	9·6 %	21·8 %
2) 0·16 %	12·2 %	29·5 %

Aus dieser Tabelle erhellt, dass die Abnahme des *Ca*-Gehalts des Serums bedeutend grösser ist als der Wasserverdünnung des Serums entspricht. Es ist also unter dem Einfluss von *NaCl*-Zusatz zu dem Serum *Ca* in die Blutkörperchen übergegangen.

Wie gesagt, haben wir noch eine andre von uns selbst ausgearbeitete Methode benutzt, welche darin bestand, dass das Serumeiweiss mittels 10%iger Trichloressigsäure ausgefällt wurde. 20 ccm der drei Sera 1, 2, und 4 wurden versetzt mit 120 ccm Wasser und dann mit 50 ccm der Trichloressigsäurelösung; nach 18 Stunden wurde die Masse filtriert und 150 ccm der wasserhellen klaren Flüssigkeit auf dem Wasserbade zum Trocknen eingeengt. Nachdem der Rückstand vorsichtig mit destilliertem Wasser aufgenommen war, wurde die Flüssigkeit auf 18 ccm gebracht, diese versetzt mit 72 ccm Alkohol und 5 ccm H_2SO_4 1—5. Bald setzte sich ein flockiger Niederschlag ab. Bevor dieser jedoch in Arbeit genommen wurde, überliessen wir ihn sich selbst während 14 Stunden. Um den Niederschlag auszuwaschen, haben wir nicht die übliche Durchspülung des auf das Filter gebrachten Präzipitates vorgenommen, sondern die Suspension zentrifugiert, die klare Flüssigkeit abgehoben, ersetzt durch frischen 95%igen Alkohol, durchgeschüttelt und diese Behandlung noch zweimal wiederholt. Erst dann wurde der Niederschlag auf ein Filter bekannten Aschengehaltes gebracht, getrocknet, in einer Platinschale verbrannt und gewogen.

Die Auswaschung eines Präzipitates mittels der Zentrifuge hat gegen das übliche Verfahren den grossen Vorteil, dass die Operation schneller, und was von grösserer Wichtigkeit ist, genauer erfolgt; denn es ist immer eine schwierige Aufgabe, den obern Rand des Filters vollständig auszuwaschen, will man nicht die Gefahr laufen, dass der Niederschlag durch ein zu grosses Flüssigkeitsquantum über das Filter wegläuft. Die Resultate, welche wir erzielt haben, sind folgende:

Aus 20 ccm Serum 1 erhielten wir 0·0335 g $CaSO_4$
„ 20 „ „ 2 „ „ 0·0364 „ „
„ 20 „ „ 4 „ „ 0·0486 „ „ .

Wir wollen hier noch hinzufügen, dass für die Berechnung des in 20 ccm Serum vorhandenen *Ca* es nötig war, in den 190 ccm der Trichloressigsäure—Eiweiss-Suspension das Volumen des Eiweisses zu kennen, und dass wir zu diesem Zweck in einem trichterförmigen Röhrchen ½ ccm zentrifugiert haben, bis das Volumen des Sedimentes konstant war. Es stellte sich dabei heraus, dass sich in 1 ccm 0·0452 ccm Sediment befand, d. i. in der Totalsuspension von 190 ccm 8·55 ccm Eiweisspräzipitat. Im Eiweissniederschlag werden, wie wir uns überzeugt haben, nur winzige Spuren *Ca* zurückgehalten.

Weiter sei noch bemerkt, dass hier dem Löslichkeitsgrad des $CaSO_4$ im Säurealkoholgemisch bei der Ermittlung des wirklich vorhandenen $CaSO_4$ Rechnung getragen ist. Die soeben genannten Zahlen lehren,

dass durch Hinzufügung von 0·1% *NaCl* zu dem Serum der *Ca*-Gehalt um 0·0486 — 0·0335 : 0·0486 × 100 = 26·2% abgenommen hat, während die Abnahme des *Ca*-Gehalts durch Hinzufügung von 0·16% *NaCl* 32·4% beträgt. Diese Zahlen gewähren eine vollkommene Bestätigung der nach der vorigen Methode erzielten Ergebnisse, dass nämlich durch *NaCl*-Zusatz zum Blute der *Ca*-Gehalt des Serums abnimmt. Man kann wohl kaum anders daraus schliessen, als dass eine entsprechende *Ca*-Menge in die Blutkörperchen übergetreten sein muss.

c. Ist das in den normalen Blutkörperchen vorhandene und in sie eingetretene Calcium im flüssigen Zelleninhalt enthalten?

Man könnte die Bemerkung machen, dass die in den oben beschriebenen Versuchen konstatierte Änderung des Calciumgehaltes der Blutkörperchen nicht auf einen Durchgang in den Zelleninhalt zurückzuführen sei, sondern lediglich auf eine Adsorptionserscheinung seitens des Stromas.

Um darüber zu entscheiden, haben wir normale, mit Rohrzuckerlösung ausgewaschene Blutzellen und auch Blutzellen, die zuvor mit $CaCl_2$-bereichertem Serum in Berührung gewesen waren, in Buchnerscher Presse bei 300 Atmosphären ausgepresst. Zu diesem Zwecke wurde der dicke Blutkörperchenbrei mit peinlichst gereinigter Infusorienerde vermischt, mit reiner Baumwolle umgeben und dann dem genannten hohen Druck ausgesetzt. Es floss dann eine klare, vollkommen stromafrei rote Flüssigkeit ab. Von dieser wurde der Calciumgehalt ermittelt durch Fällung mit Ammoniumoxalat und Volumenbestimmung des Niederschlages in kapillaren Trichterröhrchen.

Ich werde mich, um nicht zu ausführlich zu sein, beschränken auf die kurze Mitteilung der Resultate:

Der rote Presssaft gleicher Blutkörperchenmengen liefert an Calciumnitrat:

Normales Blut	40
Blut + 0·024% $CaCl_2$	94
Blut + 0·012% $CaCl_2$	53

Aus dieser Versuchsreihe geht in deutlichster Weise hervor:

1. dass in den normalen Rinderblutkörperchen das Calcium sich wenigstens teilweise im roten Presssaft befindet.

2. dass gleiches der Fall ist mit dem Calcium, das von den Blutkörperchen aus einem mit $CaCl_2$ bereicherten Serum aufgenommen wurde.

Man ist also berechtigt, hier von einer wahren Durchgängigkeit der Blutzellen für *Ca* zu sprechen.

4. Einfluss von Wasserverdünnung des Serums auf die Verteilung des Calciums über Blutkörperchen und Serum.

Nach dem, was wir beobachtet hatten bei Hinzufügung von *NaCl*-Lösungen zu den mit Rohrzucker ausgewaschenen roten Blutkörperchen (vgl. unter 2), interessierte es uns jetzt, auch den Einfluss von Wasserverdünnung des Serums zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde wieder defibriniertes Rinderblut zentrifugiert, das Serum grösstenteils abgehoben, und vom gut durchmischten Blutkörperchenbrei gleiche Mengen (20 ccm) abgemessen und mit je 20 ccm Flüssigkeit versetzt. Diese Flüssigkeiten waren:

a. Normales Serum,
b. Serum, das mit 20% Wasser verdünnt war,
c. " " " 40% " " "
d. " " " 50% " " ".

Nachdem gut vermischt war, wurden die Suspensionen 1 Stunde sich selbst überlassen; dann wurde ein kleiner Teil beiseite gestellt für die Bestimmung der Volumenverhältnisse von Blutkörperchen und Serum, während das übrige zentrifugiert wurde zur Gewinnung der Flüssigkeit, welche auf den Calciumgehalt untersucht werden sollte.

Die Ermittlung des *Ca*-Gehaltes erfolgte hier durch die Volumenbestimmung des *Ca*-Oxalates, eine Methode, welche für die Feststellung des absoluten Quantums an *Ca* nicht vollkommen einwandfrei sein mag, aber für vergleichende Bestimmungen laut der mit andern Methoden erzielten Resultate sich bewährt hatte.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

	Volumen des *Ca*-Oxalates	Prozentische Abnahme des *Ca*-Gehaltes
a. Unvermischtes Serum	27	—
b. Serum + 20% Wasser	20	26 %
c. " + 40% "	16	40·8 "
d. " + 50% "	15	44·4 "

Wie ersichtlich, findet man in der dritten Spalte die prozentische Abnahme des *Ca*-Gehaltes berechnet.

Es erhebt sich jedoch die Frage, inwieweit die durch die Serumverdünnung als solche herbeigeführten Verminderungen des *Ca*-Gehaltes für die wirklich beobachteten verantwortlich zu machen sind; mit andern Worten: Wie gross die prozentische Abnahme des *Ca*-Gehaltes

der serösen Flüssigkeiten sein würde, wenn kein *Ca*-Durchtritt durch die Blutkörperchen stattgefunden hätte.

Es lässt sich dies erst berechnen nach Ermittlung der Volumenverhältnisse von Blutkörperchen und umgebender Flüssigkeit.

Von den Gemischen *a*, *b*, *c* und *d* wurden also 0·06 ccm abgemessen und in Trichterröhrchen zentrifugiert, bis das Sediment ein konstantes Volumen zeigte. Die betreffenden Versuche ergaben folgendes:

	Blutkörperchen-Sediment	Volumen des Serums
a. Unvermischtes Serum	59	91
b. Serum + 20% Wasser	61	89
c. „ + 40% „	66	84
d. „ + 50% „	69	81

Stellen wir uns jetzt vor, dass das ursprüngliche unverdünnte Serum $a\,\%$ *Ca* enthält, so fragen wir uns, wieviel % *Ca* dann in der Flüssigkeit des Gemisches von 20 ccm Blutkörperchenbrei + 20 ccm des verdünnten Serums *b* vorkommen würde, wenn kein *Ca* in die Blutkörperchen übergegangen wäre. Um das zu berechnen, müssen wir erstens bedenken, dass in 20 ccm des Blutkörperchenbreies noch eine gewisse Menge normalen Serums vorhanden war.

Wieviel beträgt diese Serummenge?

Wie die letztere Tabelle lehrt, sind in 150 Volumenteilen der Suspension *a* 91 Volumenteile Serum vorhanden, also in 40 ccm (20 ccm Blutkörperchenbrei + 20 ccm Serum) $\frac{91}{150} \times 40 = 24{\cdot}27$ ccm. Da von diesen 24·27 ccm Serum 20 ccm hinzugefügt waren, muss der Blutkörperchenbrei noch 4·27 ccm Serum enthalten haben. Darin waren also $\frac{4{\cdot}27}{100}\,a$ g *Ca* vertreten.

Zu den genannten 20 ccm Brei waren nun im Versuch *b* 20 ccm Serum + 20% Wasser hinzugefügt worden. Darin waren vorhanden $\frac{100}{120} \times 20 = 16{\cdot}6$ unverdünntes Serum und in diesem Serum $\frac{16{\cdot}6}{100}\,a$ g *Ca*.

In der sämtlichen serösen Flüssigkeit von Suspension *b* befanden sich also $\left(\frac{4{\cdot}27}{100}\,a + \frac{16{\cdot}6}{100}\,a\right)$ g *Ca*.

Wie gross war nun der Prozentgehalt der Flüssigkeit an *Ca*?

Hierzu müssen wir noch wissen, wie gross das Flüssigkeitsvolumen im Versuch *b* war. Es betrug nicht 4·27 + 20, denn die Blutkörperchen hatten dem verdünnten Serum Wasser entzogen.

Das wirkliche Volumen lässt sich wieder berechnen aus der letzten Tabelle. Da stellt sich heraus, dass in 150 Volumenteilen Suspension 61 Volumenteile Flüssigkeit vorhanden waren, also in 40 ccm $\frac{150-61}{150} \times 40 = 23{\cdot}7$. Da nun in diesem Flüssigkeitsvolumen $\frac{4{\cdot}27\,a}{100} + \frac{16{\cdot}6\,a}{100}$ g $Ca = \frac{20{\cdot}87\,a}{100}$ vorhanden waren, so war der Prozentgehalt des *Ca* $\frac{20{\cdot}87\,a}{100} \cdot \frac{100}{23{\cdot}7} = 0{\cdot}88\,a$. Oder besser gesagt wenn weder

Ca in die Blutkörperchen gedrungen wäre, noch die Blutkörperchen verlassen hätte, so würde unter dem Einfluss der 20%igen Serumverdünnung einerseits, und der Quellung der Blutkörperchen anderseits, der Prozentgehalt des *Ca* 12% abgenommen haben.

In gleicher Weise lässt sich nun berechnen, dass diese Abnahme im Versuch *c* **17%** und in Versuch *d* **18·7%** betragen hätte.

Stellen wir nun übersichtlichkeitshalber diese Zahlen mit den wirklich gefundenen Abnahmen des *Ca* in eine Tabelle zusammen, so bemerken wir, dass die letzteren Zahlen viel grösser sind.

Versuch mit	Wirklich beobachtete Abnahme des *Ca*-Gehaltes	Abnahme des *Ca*-Gehaltes, herbeigeführt durch Verdünnung des Serums als solche
a. Unvermischtes Serum	—	—
b. Serum + 20% Wasser	26 %	12 %
c. „ + 40% „	40·8	17
d. „ + 50% „	44·4	18·7

Diese Versuche lassen somit keinen Zweifel übrig, dass durch Verdünnung des Serums mit Wasser *Ca* in die Blutkörperchen eintritt. Je stärker die Verdünnung, desto mehr *Ca* tritt in die Blutkörperchen ein.

Es steht dieses Resultat in Widerspruch mit unsern im Anfang des Aufsatzes erwähnten Beobachtungen, dass durch Hinzufügung von Kochsalzlösungen *Ca* die Blutkörperchen verlässt, und zwar in desto erheblicherem Masse, je mehr das Kochsalz verdünnt ist. Der Widerspruch ist aber nur scheinbar, denn man vergesse nicht, dass im vorliegenden Fall, beim verdünnten Serum die Verhältnisse anders liegen, weil letztere Flüssigkeit im Gegensatz zu reinen Kochsalzlösungen auch selbst *Ca* enthält.

5. Bedingungen für den *Ca*-Durchtritt.

Vergleichende Versuche über den Einfluss von *NaCl*- und Rohrzuckerzugabe.

Es erhebt sich jetzt die Frage: welche sind die Bedingungen für den *Ca*-Durchtritt?

Ich habe mir zur Beantwortung dieser Frage die folgende Hypothese gemacht, welche sich anschliesst an die bei den Anionen gemachten Erfahrungen (Koeppe, Hamburger): Ein Durchtritt von *Ca*-Ionen durch die Blutkörperchen findet nur dann statt, wenn ein Austausch möglich ist mit gleichwertigen oder ungleichwertigen Kationen an der andern Seite.

Diese Möglichkeit liegt vor, sobald eine Gleichgewichtsstörung in der normalen chemischen Beschaffenheit des Blutkörperchen- und Seruminhaltes stattfindet.

Als Ursachen, die sich für solche Gleichgewichtsstörungen denken lassen, kommen insbesondere zwei in Betracht:

1. Hinzufügung von gewissen löslichen Substanzen zu dem Serum, z. B. $CaCl_2$.

2. Änderungen des osmotischen Druckes; dadurch wird ja die Dissociation modifiziert, und zwar in den Blutkörperchen in andrer Weise, als im Serum.

Von diesen beiden Ursachen spielt der osmotische Druck eine hervorragende Rolle. Der Leser wird sich aus § 3 b erinnern, dass, wenn man *NaCl* in dem Blutserum auflöst, der Gehalt des Serums an *Ca* abnimmt. Dieses Resultat hatten wir nicht erwartet. Wohl das Umgekehrte. Wir hatten uns nämlich vorgestellt, dass ein Teil des zum Serum hinzugefügten *Na* sich mit *Ca* der Blutkörperchen austauschen würde' und in dieser Weise den *Ca*-Gehalt des Serums vermehren. War dann die gefundene Abnahme des Serums an *Ca* vielleicht der Verdünnung zuzuschreiben, welche dieses erfahren hatte, indem durch den *NaCl*-Zusatz den Blutkörperchen Wasser entzogen war? Der Versuch lehrte, dass der *Ca*-Gehalt des Serums mehr abgenommen hatte, als der Verdünnung des Serums entsprach. Man musste also schliessen, dass unter dem Einfluss von *NaCl* das *Ca* in die Blutkörperchen übergewandert war.

Dafür schien mir keine andre Erklärung möglich als die, dass in den Blutkörperchen infolge von Wasserverlust eine Änderung in der Dissociation stattgefunden hatte, und dass diese Änderung für die Erscheinung verantwortlich zu machen war.

War diese Vorstellung richtig, so sollte Hinzufügung einer dem *NaCl* isosmotischen Menge eines Nichtelektrolyten zum Serum, z. B. von Rohrzucker, ebenfalls einen Übergang von *Ca* in die Blutkörperchen zur Folge haben müssen; ja sogar sollte die Abnahme des Calciumgehaltes des Serums noch bedeutender sein, als bei *NaCl*-Zusatz. Denn bei Hinzufügung von Rohrzucker ist nicht wie bei *NaCl*-Zusatz von einer Bewegung des *Ca* in umgekehrter Richtung die Rede.

Es wurden also die folgenden Gemische angefertigt.

1.	100	Serum	+ 0·1 g	*NaCl*
2.	100	„	+ 0·2 „	„
3.	100	„	+ 0·3 „	„
4.	100	„	+ 0·884 g	Rohrzucker
5.	100	„	+ 1·76 „	„
6	100	„	+ 2·52 „	„

Von diesen Lösungen und auch vom unverdünnten Serum wurden 20 ccm zu 20 ccm desselben Blutkörperchenbreies hinzugefügt. Nach Vermischung wurden die Suspensionen eine Stunde sich selbst überlassen. Ein kleiner Teil wurde entfernt zur Ermittlung der Volumenverhältnisse zwischen Blutkörperchen und Flüssigkeit, und das übrige zentrifugiert für die Erhaltung des Serums, das für die *Ca*-Bestimmung dienen sollte.

Die Resultate der Volumenbestimmungen der Blutkörperchen findet man in folgender Tabelle:

		Blutkörperchenvolumen	Volumen der zu den Blutkörperchen gehörenden Flüssigkeit
1′	unvermischtes Serum	52	98
1	Serum + 0·1 % *NaCl*	50	100
2	„ + 0·2 „ „	48	102
3	„ + 0·3 „ „	47	103
4	„ + 0·884 % Rohrzucker	50	100
5	„ + 1·76 „ „	48	102
6	„ + 3·52 „ „	47	103

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Schrumpfung der Blutkörperchen in Flüssigkeit 4 (durch 0·884 % Zucker) in der Tat dieselbe ist, wie in Flüssigkeit 1 (durch 0·1 % *NaCl*), und dass auch 5 übereinstimmt mit 2 und 6 mit 3.

Also hat Hinzufügung von 0·1, 0·2, 0·3 % *NaCl* dieselbe Steigerung des osmotischen Druckes des Serums herbeigeführt, wie Hinzufügung, bzw. von 0·884, 1·76 und 3·52 % Rohrzucker.

Und wie ist es jetzt mit dem *Ca*-Gehalt der Flüssigkeiten? Es möge das hervorgehen aus folgender Zusammenstellung.

		Volumen des *Ca*-Oxalates	%-Gehalt der *Ca*-Abnahme im Serum
1′	unvermischtes Serum	39	
1	Serum + 0·1 % *NaCl*	33	15·3 %
2	„ + 0·2 „ „	29	25·6 „
3	„ + 0·3 „ „	25	36 „
4	„ + 0·884 % Rohrzucker	30	23 %
5	„ + 1·76 „ „	28	28·3 „
6	„ + 2·55 „ „	22	43·6 „

Vergleicht man nun die *Ca*-Abnahme des Serums, welche herbeigeführt wurde durch Zusatz von *NaCl* und durch Zusatz von Rohrzucker, welche genau dieselbe Schrumpfung der Blutkörperchen verursachte, so stellt sich in deutlichster Weise heraus: 1. dass Zusatz von Rohrzucker ebenso gut eine *Ca*-Abnahme im Serum, also Ein-

dringen von *Ca* in die Blutkörperchen herbeigeführt hat, wie Zusatz von *NaCl*.

2. dass Hinzufügung von Rohrzucker einen grösseren Einfluss ausübte als Hinzufügung einer entsprechendenden Menge *NaCl*.

3. dass der Unterschied in der Wirkung von entsprechenden Mengen beider Substanzen weit zurück bleibt hinter der Wirkung, welche selbst die am wenigsten tätigen (das *NaCl*) veranlassen.

Der Einfluss, den beide Substanzen gemeinsam haben, ist eine Steigerung des osmotischen Druckes des Serums und dieser spielt hier also die Hauptrolle.

Offenbar veranlasst die Steigerung des osmotischen Druckes einen Übergang von *Ca* in die Blutkörperchen, während das *NaCl* durch dessen *Na* umgekehrt einen Übertritt von *Ca* aus den Blutkörperchen in das Serum herbeiführt. Der numerische Einfluss letzteren Momentes zeigt sich viel kleiner als der der Steigerung des osmotischen Druckes.

Weshalb Steigerung des osmotischen Druckes einen Übergang von *Ca* in die Blutkörperchen veranlasst, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

Es ist in hohem Masse wahrscheinlich, dass es sich hier um eine verschiedene Beeinflussung der Dissociation von Blutkörperchen und Serum handelt, wobei wohl die *Ca*-Verbindungen die Hauptrolle spielen werden.

Resumé und Schluss.

Die vorliegenden Untersuchungen haben in der Hauptsache folgende Resultate ergeben:

1. Die landläufige Meinung, die Blutkörperchen enthalten kein *Ca*, trifft, wenigstens für das Rinderblut, nicht zu.

2. Die Blutkörperchen lassen *Ca*-Ionen eintreten. Dieser Eintritt wurde konstatiert durch Hinzufügung sehr geringer Mengen von $CaCl_2$, *NaCl*, Rohrzucker oder Wasser zu dem Serum.

3. Die Steigerung des *Ca*-Gehaltes der Blutkörperchen, welche herbeigeführt wurde durch Hinzufügung von $CaCl_4$ (0·0235 %) zu dem Serum, kann wieder rückgängig gemacht werden durch Auswaschen der Blutkörperchen mit seinem normalen Serum. Also haben die Blutkörperchen nicht nur das Vermögen *Ca* eintreten, sondern auch austreten zu lassen.

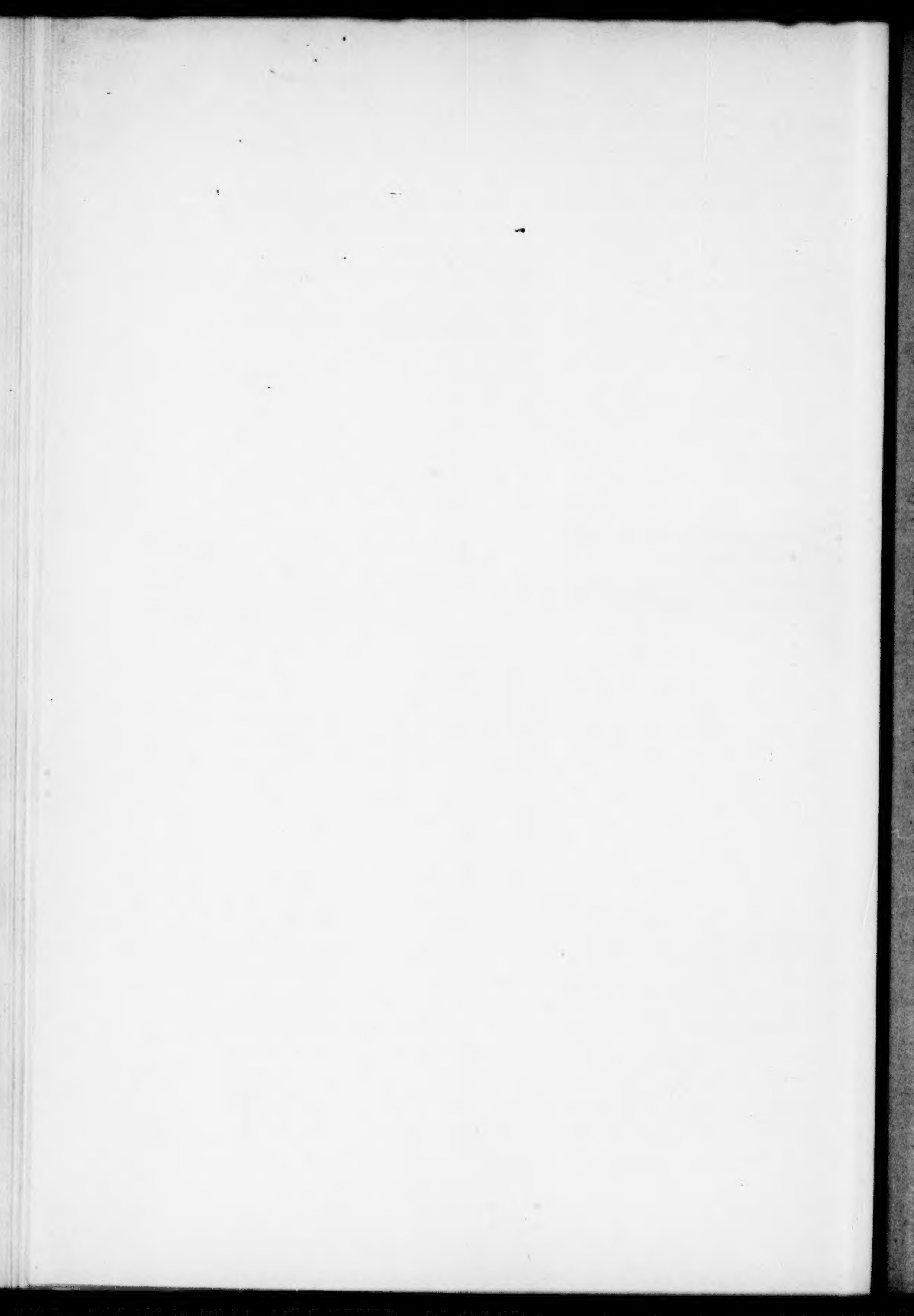
4. Das in den normalen Blutkörperchen vorhandene und von ihnen aufgenommene Calcium befindet sich wenigstens teilweise im flüssigen Blutkörpercheninhalt (roten Presssaft).

5. Was die Bedingungen für den Durchtritt von *Ca*-Ionen betrifft, so geben die Versuche Grund zu der Meinung, dass dieser Durchtritt nur stattfindet, wenn ein Austausch möglich ist mit gleichwertigen oder ungleichwertigen Kationen an der andern Seite. Diese Möglichkeit liegt vor, sobald eine Gleichgewichtsstörung in der normalen chemischen Beschaffenheit des Blutkörperchen- und Seruminhaltes stattfindet.

Solch eine Gleichgewichtsstörung erfolgt zunächst durch Änderungen im osmotischen Druck des Blutes, wodurch die Dissociation sich modifiziert, und zwar in den Blutkörperchen in andrer Weise als im Serum. Weiter tritt eine Gleichgewichtsstörung ein, wenn zu dem Serum eine lösliche Substanz insbesondere ein Salz hinzugefügt wird. Von diesen beiden Ursachen für Gleichgewichtsstörung haben die Änderungen des osmotischen Druckes, und zwar in einem Grade wie diese im normalen und a fortiori im kranken Leben vorkommen, einen überwiegenden Einfluss (vgl. S. 684).

Die Bewegung von *Ca*-Ionen durch die Blutkörperchen ist also eine Lebenserscheinung. Der erheblich beschleunigende Einfluss, den Hinzufügung von Spuren (0·005 %) $CaCl_2$ zu dem Serum auf die Beweglichkeit der Phagocyten (weisse Blutkörperchen) ausübt (Hamburger und Hekma), legt die Bedeutung der Calciumbewegung auch für das Leben andrer Zellen nahe.

Spektroskopische Untersuchungen, über die später berichtet werden wird, haben gelehrt, dass die roten Blutzellen auch für Lithium durchgängig sind.



ZEITSCHRIFT

für

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STOECHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

von

[illegible]

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD und **J. H. VAN 'T HOFF**

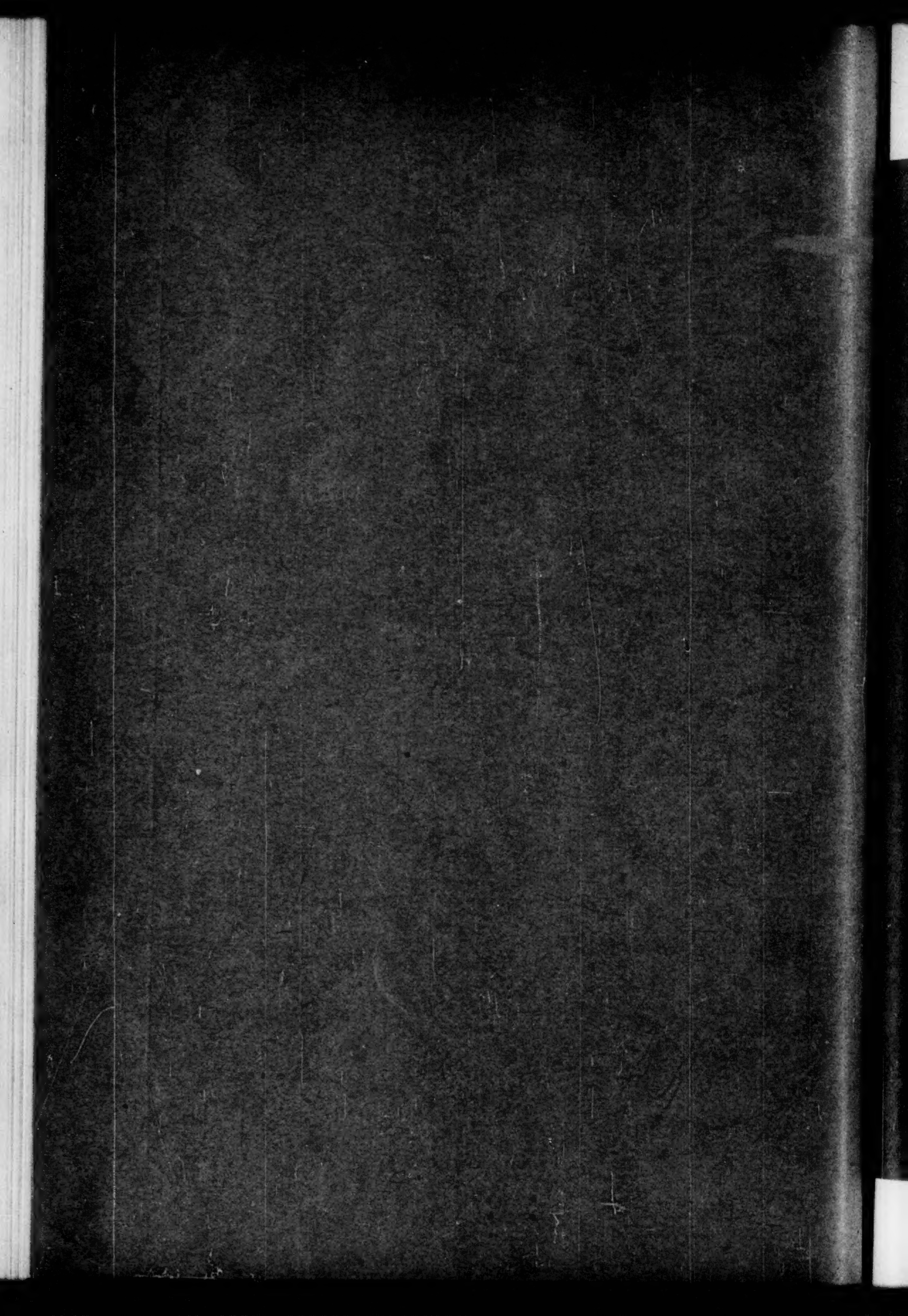
[illegible]

NEUNUNDSECHZIGSTER BAND

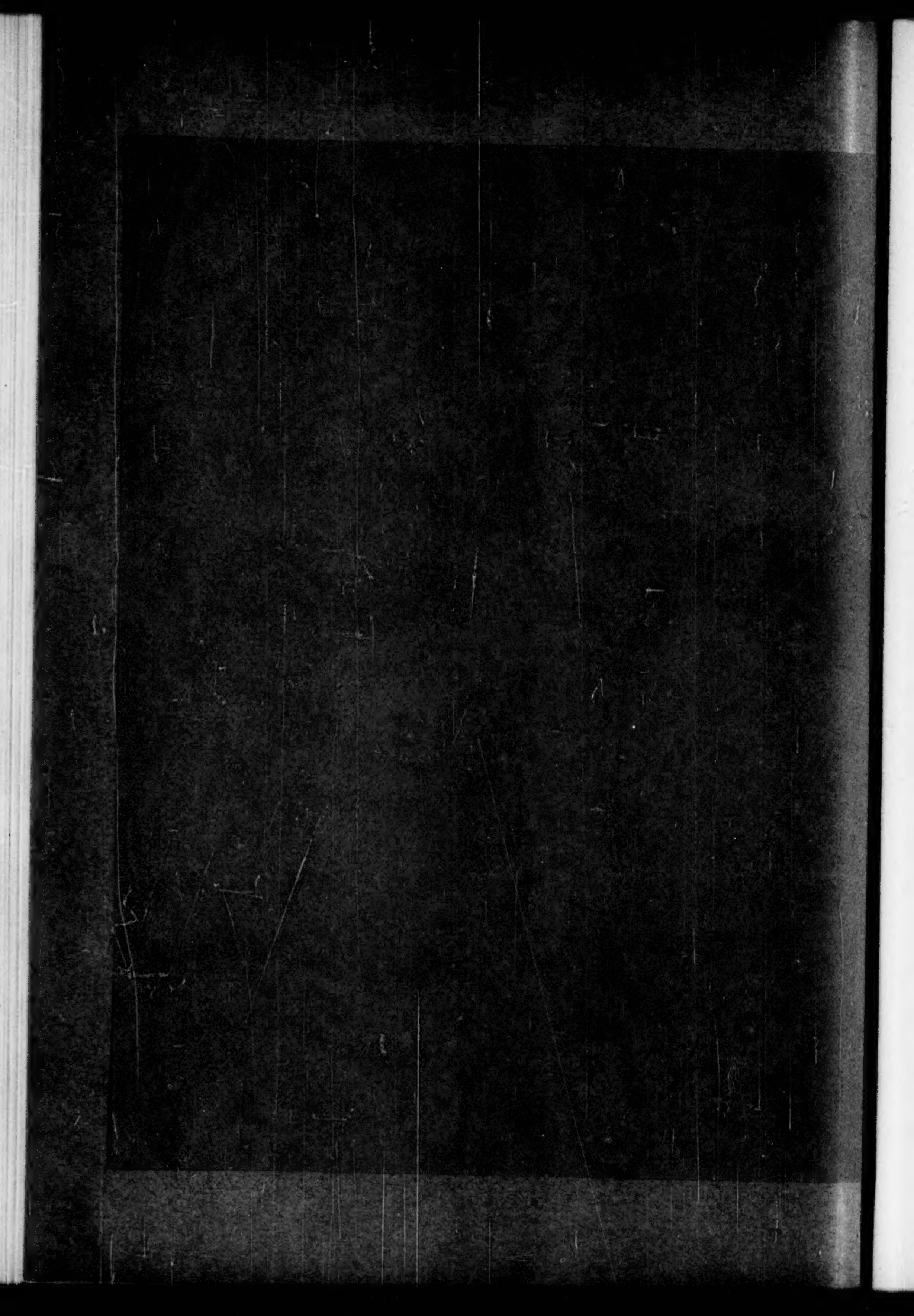
JUBELBAND FÜR SVANTE ARRHENIUS

[illegible]

[illegible]







JUBELBAND

SVANTE ARRHENIUS

ZUR FEIER DES 25 JÄHRIGEN BESTANDES

SEINER

THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DISSOCIATION

GEWIDMET VON

SEINEN FREUNDEN UND SCHÜLERN

MIT EINER EINLEITUNG VON

W. OSTWALD
